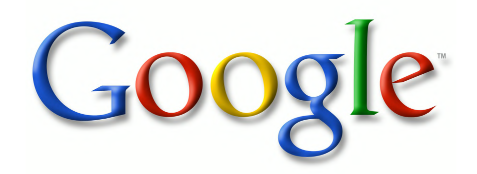














ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE UND PROFESSOR, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS ZU WIESBADEN.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. HEINRICH FRESENIUS,

VORSTAND DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION UND DOCENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM ZU WIESBADEN.

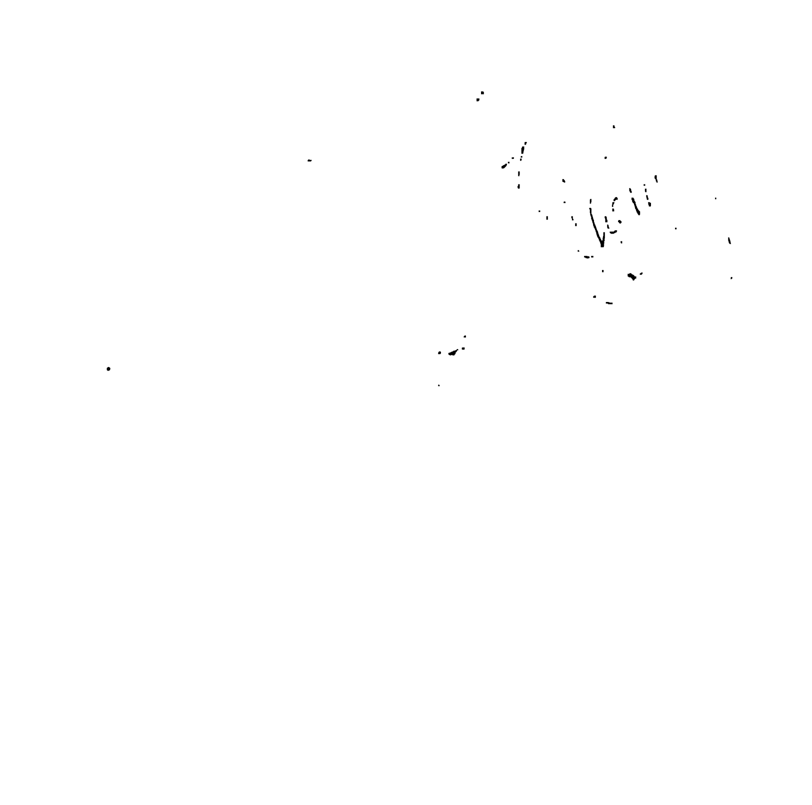
EINUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1882.



Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

Seite

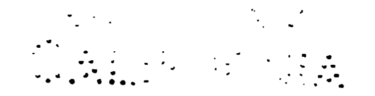
II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von W. Fresenius.

Seite

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.
Von W. Lenz.

V. Aequivalentgewichte der Elemente. Von **W. Fresenius.**



Ueber die Bestimmung des aus Amiden abspaltbaren Ammoniaks in Pflanzenextracten.

Von

E. Schulze.

In einer Abhandlung, welche unter dem Titel »Ueber die Brauchbarkeit des Azotometers für agriculturchemische Untersuchungen« in dieser Zeitschrift*) vor Kurzem publicirt wurde, gelangt A. Morgen zu der Schlussfolgerung, dass der genannte Apparat für die Bestimmung des aus Amiden abgespaltenen Ammoniaks, also auch für die Bestimmung des Asparagins nach Sachsse's Methode,**) ganz unbrauchbar sei. Obwohl ich selbst in einer früheren Arbeit***) mich dahin ausgesprochen habe, dass die Anwendung des Azotometers für den genannten Zweck Fehler involviren könne, so kann ich doch eine derartige Schlussfolgerung, wie sie Morgen aus seinen Versuchen ableitet, nicht als eine berechtigte anerkennen.

Zur Motivirung seiner Behauptung weist Morgen erstens darauf *hin*, dass die mit verdünnten Mineralsäuren erhitzten Pflanzenextracte neben Ammoniaksalzen auch noch organische Substanzen enthalten, welche durch bromirte Natronlauge angegriffen werden. »Die Annahme, dass alle in der das abgespaltene Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit noch vorhandenen stickstoffhaltigen Verbindungen, nachdem dieselben der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren bei höherer Temperatur und unter Druck widerstanden, mit alleiniger Ausnahme der Ammoniaksalze, sich auch gegen die Einwirkung der bromirten Natronlauge in der Kälte indifferent verhalten würden, habe — so sagt Morgen — jedenfalls eine gewisse Berechtigung beanspruchen können.« Dem sei jedoch

*) Im ersten Heft des Jahrgangs 1881, S. 37.

) Landwirthsch. Versuchsstationen **16, 61, sowie Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **6**, 118.

***) Landwirthsch. Versuchsstationen **26**, 254.

nicht so. (Der Beweis wird aus Beobachtungen hergeleitet, welche von ihm selbst, sowie von mir und meinen Mitarbeitern gemacht worden sind.) Diese Thatsache betrachtet Morgen als ein Hinderniss für die Anwendung des Azotometers zur Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks. Allerdings sei die Stickstoffmenge, welche jenen Verbindungen entstamme, in der Regel nur eine sehr geringe. Aber auch die Quantität der in den Pflanzenextracten enthaltenen Amide sei häufig so gering, dass man selbst bei sehr starker Concentration der Flüssigkeit bei der Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks im Azotometer doch nur wenige Cubikcentimeter Gas erhalte. Und wenn nun von den organischen Stickstoffverbindungen nur 1—2 *cc* Gas geliefert werde, so könne das Resultat in Folge davon zuweilen um 50—100% zu hoch ausfallen.

Aus diesen Aeusserungen muss ich schliessen, dass Morgen hinsichtlich der Art und Weise, in welcher bei der Asparaginbestimmung nach Sachsse's Methode das Azotometer anzuwenden ist, sich völlig im Irrthum befindet. Er nimmt offenbar an, dass die Stickstoffmenge, welche aus den mit Mineralsäuren erhitzten Pflanzenextracten im Azotometer sich entwickelt, ihrem ganzen Betrage nach dem aus Amiden abgespaltenen Ammoniak zuzurechnen sei.*) Dies ist aber keineswegs der Fall. Nach Sachsse's Vorschrift**) soll man einen Theil des asparaginhaltigen Pflanzenextracts direct, einen andern nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure im Azotometer mit bromirter Natronlauge zusammenbringen und aus der Differenz der Azotometer-Anzeigen***) die Menge des aus Asparagin abgespaltenen Ammoniaks berechnen. In dieser Weise habe ich die azotometrische Bestimmungsmethode stets verwendet und eine andere Anwendung ist auch nicht statthaft.†) Bei solchem Verfahren bringt aber das Vor-

*) Ursprünglich vorhandenes Ammoniak müsste natürlich in Abzug gebracht werden.

) Landwirthsch. Versuchsstationen **16, 67 und **17**, 89.

***) d. h. der im Azotometer entwickelten Gasmengen. Man möge uns gegestatten, hier und im Folgenden der Kürze halber den obigen Ausdruck zu gebrauchen.

†) Dass in den Pflanzenextracten Substanzen, welche mit bromirter Natronlauge direct eine Gasentwickelung geben, fast immer vorhanden sind und dass man in Folge davon das in den Extracten ursprünglich vorhandene Ammoniak nicht vermittelst des Azotometers bestimmen kann, habe ich an verschiedenen Stellen meiner Abhandlungen (z. B. in dieser Zeitschrift **17**, 172, Anmerk.) hervorgehoben. Daraus ergibt sich aber doch ohne Weiteres, dass

handensein von organischen durch bromirte Natronlauge angreifbaren Substanzen neben Asparagin keinen Nachtheil, falls dieselben nur vor und nach dem Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren sich gegen das genannte Reagens gleich verhalten.

Dass die letztere Voraussetzung eine zutreffende ist, lässt sich freilich in keinem Falle ganz sicher beweisen. Denn wir kennen ja die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Planzenextracte bis jetzt nur zum Theil und können sie daher nicht, eine jede für sich, auf ihr Verhalten gegen bromirte Natronlauge prüfen; eben so wenig ist es möglich, das Asparagin in irgend einer Weise aus den Pflanzenextracten zu eliminiren und das zurückbleibende Stoffgemenge nach Sachsse's Methode zu behandeln. Für einen Theil jener Stoffe lässt sich aber der Versuch durchführen, so z. B. für die durch Phosphorwolframsäure fällbaren Körper. Ich zersetzte z. B. den Niederschlag, welcher in einem Extract aus Lupinenkeimlingen*) durch Phosphorwolframsäure hervorgebracht war, nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch Barytwasser, füllte die Zersetzungsflüssigkeit auf 100 *cc* auf und behandelte einen Theil derselben direct, einen andern nach dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure**) mit bromirter Natronlauge. Es ergab sich folgendes Resultat:

1. Je 20 *cc* des Extractes gaben im Azotometer direct
   a) 3,6 *cc* Gas bei 17⁰ und 728 *mm* Bar.
   b) 3,5 *cc* « « 18⁰ « 728 *mm* «
2. Je 20 *cc* des Extractes gaben nach dem Erhitzen mit Salzsäure im Azotometer
   a) 3,6 *cc* Gas bei 18⁰ und 726 *mm* Bar.
   b) 3,6 *cc* « « 18⁰ « 726 *mm* «

---

man auch die Gasmengen, welche die Extracte nach dem Erhitzen mit Mineralsäuren im Azotometer entwickeln, nicht ihrem ganzen Betrage nach auf Ammoniak berechnen kann; denn jene organischen Substanzen sind ja mit an der Gasentwickelung betheiligt. Morgen scheint freilich früher angenommen zu haben, dass diese letzteren Substanzen nach dem Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren durch bromirte Natronlauge nicht mehr angegriffen würden (falls ich Morgen's oben im Text citirte Worte recht verstehe); es dürfte aber doch schwierig sein, Gründe für eine solche Annahme beizubringen.

*) Der betreffende Extract war aus 5,303 *g* Keimpflanzen-Trockensubstanz gewonnen.

**) Auf 50 *cc* des Extracts wurden 3—4 *cc* concentrirte Salzsäure zugesetzt.

In dem Verhalten der in diesem Extract enthaltenen Substanzen gegen Bromlauge war also durch das Erhitzen mit Salzsäure keine Veränderung hervorgebracht worden.

In einem anderen Versuche wurden getrocknete Kürbiskeimlinge zur Entfernung des Glutamins *) mit 85 procentigem Weingeist ausgekocht, der Rückstand mit Wasser extrahirt, der so gewonnene Extract (welcher die nicht in Weingeist, aber in Wasser löslichen Bestandtheile der Kürbiskeimlinge enthalten musste) nach der Behandlung mit etwas Bleiessig auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und im Azotometer geprüft. Der Extract gab bei directer Anwendung die gleiche geringe Gasmenge aus, wie nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. **)

Bei den in den Extracten aus Lupinenkeimlingen von mir ausgeführten Asparaginbestimmungen konnte, wie aus dem oben mitgetheilten Versuche hervorgeht, das Vorhandensein der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stoffe einen merklichen Fehler nicht hervorbringen. ***) Falls man aber in anderen Fällen befürchtet, dass diese Stoffe störend wirken, so kann man das Filtrat vom Phosphorwolframsäure-Niederschlag, welches das Asparagin und Glutamin noch vollständig enthält, für die Bestimmungen nach Sachsse's Methode verwenden. Dieses Filtrat kann neben jenen Substanzen u. a. auch noch Leucin, Tyrosin und andere Amidosäuren enthalten und zur Entfernung der letzteren gibt es bis jetzt kein Mittel. Dass aber diese Stoffe einen Fehler hervorbringen, ist höchst unwahrscheinlich, da sie bekanntlich selbst bei andauerndem Kochen mit starken Säuren sich nicht verändern; es ist also nicht einzusehen, wie es zugehen sollte, dass sie nach dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure durch bromirte Natronlauge stärker oder weniger stark angegriffen werden, als vorher. †)

---

*) Mit diesem Namen bezeichne ich das im Runkelrübensaft und in den Kürbiskeimlingen vorkommende Amid, welches beim Kochen mit Salzsäure Glutaminsäure liefert. Dasselbe konnte bis jetzt nicht isolirt werden; seine Zusammensetzung ist also noch fraglich.

) Die Resultate dieses Versuchs sind schon in den Landwirthsch. Versuchsstationen **26, 253, Anmerk. 2 von mir mitgetheilt worden; dort vergl. man die einzelnen Daten.

***) Einige andere, gleichfalls für diese Annahme sprechende Versuchsresultate habe ich in den Landwirthsch. Versuchsstationen **26**, 252 mitgetheilt.

†) In einem von mir angestellten Versuche gaben z. B. 0,2 *g* Leucin beim Schütteln mit bromirter Natronlauge im Azotometer 0,7 *cc* Gas (bei 20⁰ und 726 *mm* Bar.). Eine andere Leucinprobe wurde 2 Stunden lang mit 10 proc.

Wenn also auch die bei Anwendung des Azotometers zur Asparaginbestimmung zu machende Annahme, dass diejenigen Extractbestandtheile, welche nicht unter Ammoniakabspaltung zersetzt werden, sich vor und nach dem Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren gegen bromirte Natronlauge ganz gleich verhalten, nicht eine sicher bewiesene ist, so muss sie doch wenigstens für eine wahrscheinliche erklärt werden und es kann aus dem besprochenen Umstande ein schwer wiegendes Bedenken gegen die Anwendung der azotometrischen Bestimmungsmethode um so weniger hergeleitet werden, als ja — wie Morgen selbst erklärt — die Quantität des von jenen Substanzen gelieferten Stickstoffs in der Regel nur eine geringe ist.

Zuzugeben ist allerdings, dass es besser wäre, wenn man die durch das Vorhandensein jener nur zum Theil bekannten Stoffe bedingte Unsicherheit ganz beseitigen könnte. Dies würde der Fall sein, wenn man die azotometrische Ammoniakbestimmungsmethode durch eine andere, etwa durch die Schlösing'sche ersetzte (worauf ich schon in einer früheren Abhandlung aufmerksam gemacht habe)*). Dass ich bei meinen früheren Untersuchungen der ersteren Methode den Vorzug gegeben habe, hat seinen Grund hauptsächlich darin, dass die Ermittelung des in einem Pflanzenextract ursprünglich vorhandenen Ammoniaks nach Schlösing's Methode bei Anwesenheit von Asparagin und Glutamin einige Schwierigkeiten darbietet. (Vergl. w. u.)

Morgen stützt seinen Einspruch gegen die Anwendung des Azotometers zur Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks zweitens auf die Resultate, welche er bei Versuchen mit reinem Asparagin erhielt. Während nach Sachsse's Angaben eine mit verdünnten Mineralsäuren erhitzte Asparaginlösung im Azotometer nur halb so viel Stickstoff entwickeln soll, als das Asparagin enthält (also 9,33 Th. Stickstoff pro 100 Th. krystallisirtes Asparagin), erhielt Morgen in allen Fällen eine grössere Stickstoffmenge.

Es ist nun zunächst zu bemerken, dass diejenigen Zahlen nichts beweisen, welche Morgen erhielt, als er eine mit Schwefelsäure erhitzte Asparaginlösung direct, ohne sie zuvor zu neutralisiren,

---

Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, die Flüssigkeit (welche mit Nessler'schem Reagens keine Ammoniak-Reaction gab) mit Kalilauge neutralisirt und wieder im Azotometer geprüft. 0,2 *g* Substanz gaben nun ebenfalls 0,7 *cc* Gas.

*) Landwirthsch. Versuchsstationen 26, 254.

mit Bromlauge zusammenbrachte. Denn Sachsse schreibt ausdrücklich Neutralisation mit Kalilauge vor.*) Wenn man aber von den für Ausführung einer Methode gegebenen Vorschriften in einem so wesentlichen Punkte abweicht, so kann man auch nicht erwarten, nach derselben zutreffende Resultate zu erhalten.

Aber auch beim Zusammenbringen eines mit Kalilauge genau neutralisirten Antheils der Zersetzungsflüssigkeit erhielt Morgen noch zu viel Stickstoff — doch war der Ueberschuss bedeutend geringer, als bei Anwendung der sauren Flüssigkeit. Dieser Ueberschuss ist nach Morgen's Versuchen darauf zurückzuführen, dass Asparaginsäure durch bromirte Natronlauge angegriffen wird. Als Morgen die beim Kochen von 0,4 *g* Asparagin mit Schwefelsäure erhaltene Zersetzungsflüssigkeit durch Eindampfen mit Magnesia vom Ammoniak vollständig befreite und den Rückstand im Azotometer mit Bromlauge zusammenbrachte, erhielt er daraus in zwei Versuchen noch 1,5 und 1,7 *cc* Gas (bei 25° und 751 *mm* Bar.).

Ferner fand Morgen im Widerspruch mit Sachsse's Angaben, dass auch Asparagin durch bromirte Natronlauge angegriffen wird. 0,5 *g* Asparagin, mit 20 *cc* Wasser in das Entwicklungsgefäss gespült, gaben im Azotometer:

a) 3,0 *cc* Gas bei 24° und 758 *mm* Bar.
b) 3,1 *cc* « « 25° « 751 *mm* «

In wie weit die von Morgen erhaltenen Resultate mit meinen eigenen Beobachtungen übereinstimmen, werde ich weiter unten mittheilen. Gesetzt aber auch, dass jene Resultate vollkommen zutreffend sind, so ergibt sich doch aus denselben, dass man vermittelst des Azotometers für die aus Asparagin abgespaltene Ammoniakmenge richtige Zahlen erhalten kann, wenn man die Bestimmung in der von Sachsse für Pflanzenextracte vorgeschriebenen Weise ausführt, d. h. also einen Theil der asparaginhaltigen Flüssigkeit direct, einen anderen nach dem Erhitzen mit Säure im Azotometer mit bromirter Natronlauge zusammenbringt und die Differenz der so erhaltenen Stickstoffmengen dem abgespaltenen Ammoniak zurechnet. In Morgen's Versuchen lieferten:

---

*) Landwirthsch. Versuchsstationen **16**, 69.

0,2 *g* Asparagin nach dem Kochen mit Schwefelsäure 20,12 *mg* N. *)
0,2 *g* « bei directer Anwendung 1,39 « « **)
Die Differenz beträgt 18,73 *mg* N, während 0,2 *g* Asparagin nach der Theorie 18,67 *mg* N liefern sollen.

Ich gehe dazu über, die Erfahrungen mitzutheilen, welche von mir und meinen Mitarbeitern in Betreff der Sachsse'schen Asparaginbestimmungsmethode gemacht worden sind. Auch wir erhielten bei Anwendung von reinem Asparagin etwas zu hohe Zahlen, wie die folgenden Angaben beweisen:

1. 1 *g* Asparagin wurde mit 2 *cc* concentrirter Schwefelsäure und ca. 60 *cc* Wasser $2^1/_2$ Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit reiner Kalilauge neutralisirt und auf 100 *cc* gebracht. Je 20 *cc* davon (= 0,2 *g* Asparagin) gaben im Azotometer:
   a) 17,0 *cc* Gas bei 16° und 719 *mm* Bar.
   b) 16,9 « « « « « « « «
   Mittel corrigirt ***) = 17,41 *cc* = 19,18 *mg* N.
2. 1 *g* Asparagin wurde mit 2 *cc* concentrirter Schwefelsäure und ca. 60 *cc* Wasser 2 Stunden lang in einer sog. Druckflasche auf ca. 105° erhitzt, die Flüssigkeit wie oben behandelt und auf 100 *cc* gebracht. 20 *cc* davon gaben im Azotometer:
   a) 16,7 *cc* Gas bei 13° und 720 *mm* Bar.
   b) 16,7 « « « « « « « «
   Mittel corrigirt = 17,15 *cc* = 19,19 *mg* N.
3. 1 *g* Asparagin ebenso wie in 2. behandelt, die Flüssigkeit auf 100 *cc* gebracht. 20 *cc* davon gaben im Azotometer:
   16,9 *cc* Gas bei 16° und 720 *mm* Bar.
   Corrigirt = 17,36 *cc* = 19,16 *mg* N.
4. 1 *g* Asparagin wurde mit 2 *cc* concentrirter Schwefelsäure und ca. 50 *cc* Wasser $4^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Flüs-

*) Nach dem Versuche No. 8 auf S. 47 (a. a. O.). Die Zahlen, welche Morgen bei Anwendung der nicht neutralisirten Lösungen erhielt, sind natürlich nicht maassgebend.

**) Berechnet nach Versuch 1b auf S. 43.

***) Die Correction für die von der Zersetzungsflüssigkeit absorbirte Gasmenge wurde von uns so berechnet, wie es von P. Wagner (diese Zeitschr. **18,** 190) angegeben ist.

sigkeit neutralisirt und auf 100 *cc* gebracht. 20 *cc* davon gaben im Azotometer:

a) 17,4 *cc* Gas bei 19° und 724 *mm* Bar.
b) 17,4 « « « « « « « «
Corrigirt = 17,87 *cc* = 19,64 *mg* N.

5. 1 *g* Asparagin wurde mit $2^1/_2$ *cc* concentrirter Salzsäure und ca. 60 *cc* Wasser 7—8 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Flüssigkeit sodann neutralisirt und auf 100 *cc* gebracht.*) 20 *cc* davon gaben im Azotometer:

a) 17,1 *cc* Gas bei 17° und 722 *mm* Bar.
b) 17,2 « « « « « « « «
Mittel corrigirt = 17,51 *cc* = 19,40 *mg* N.

Im Mittel dieser Versuche haben 0,2 *g* Asparagin 19,31 *mg* N geliefert, während die theoretische Menge 18,67 *mg* beträgt. Der Ueberschuss beträgt also im Durchschnitt 0,64 *mg*, in maximo (im Versuch 4) 0,97 *mg*.

Es fragt sich, woher dieser Ueberschuss stammt. Noch ehe uns die Versuche Morgen's bekannt waren, haben wir Asparaginsäure mit bromirter Natronlauge geschüttelt. Die Vermehrung der Gasmenge im Messrohr des Azotometers war eine so minimale, dass sie in die Fehlergrenze der Ablesungen hineinfiel**) und wir daher das Resultat dieses Versuchs als eine Bestätigung der sowohl von Sachsse wie von Hüfner gemachten Angabe, dass Asparaginsäure durch bromirte Natronlauge nicht angegriffen wird, betrachten mussten.

In einem späteren Versuch gaben 0,2 *g* eines anderen Asparaginsäure-Präparates ebenfalls nur eine höchst geringe Gasmenge, nämlich:

0,2 *cc* bei 16° und 725 *mm* Bar.

Einige weitere Versuche haben wir in der von Morgen angegebenen Weise ausgeführt. Die Zersetzungsflüssigkeit, welche beim

---

*) In Betreff der Zeitdauer des Erhitzens ist noch zu bemerken, dass wir bei Ausführung von Asparaginbestimmungen in Pflanzenextracten die letzteren nur $1^1/_2$—2 Stunden mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure kochten, da eine solche Behandlung nach Sachsse's Versuchen genügt, um das vorhandene Asparagin zu zersetzen.

) Beim Durchschütteln der Flüssigkeiten im Zersetzungsgefäss findet Erwärmung statt und in Folge davon vermehrt sich das Gasvolumen; erst nachdem das Zersetzungsgefäss mit Inhalt wieder auf die frühere Temperatur erkaltet ist, kann man die Ablesung machen (vergl. die Vorschriften über den Gebrauch des Azotometers bei P. Wagner, diese Zeitschr. **13, 190).

Kochen von 0,4 *g* Asparagin mit Schwefelsäure erhalten worden war, wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht und zur Verjagung des Ammoniaks zur Trockne verdunstet. Die wässrige Lösung des Rückstandes gab im Azotometer:

0,4 *cc* Gas bei 14° und 720 *mm* Bar.

also 0,2 *cc* Gas pro 0,2 *g* Asparagin.

Eine etwas grössere Gasmenge erhielten wir, als die der gleichen Asparagin-Quantität (0,2 *g*) entsprechende Zersetzungsflüssigkeit durch wiederholtes Eindunsten unter Magnesiazusatz vollständig von Ammoniak befreit *) und der Rückstand (mitsammt der überschüssigen Magnesia) in das Zersetzungsgefäss des Azotometers gebracht und mit bromirter Natronlauge behandelt wurde. Wir erhielten:

a) 0,4 *cc* Gas bei 17,5° und 722 *mm* Bar.
b) 0,5 « « « 16° « 727 « «

Aus diesen Angaben ergibt sich, dass allerdings bromirte Natronlauge nicht ganz ohne Einwirkung auf Asparaginsäure ist (was überhaupt bei keiner organischen Stickstoffverbindung der Fall zu sein scheint), dass aber die entwickelte Gasmenge nur eine höchst geringe ist. Warum die mit Magnesia eingedampften Zersetzungsflüssigkeiten etwas mehr Gas lieferten, als die mit Kali zur Trockne gebrachten, sowie die Lösungen der reinen Asparaginsäure, wissen wir nicht. Auch kennen wir nicht die Ursache, welche es bewirkt hat, dass in Morgen's Versuchen sowohl die vom Ammoniak befreiten Zersetzungsflüssigkeiten aus Asparagin, als auch Leucin etc. bei Behandlung mit bromirter Natronlauge grössere Gasmengen gaben, als in den unsrigen. **) Ob dieser Umstand, sowie die Differenz zwischen den Beobachtungen Morgen's und den, über das Verhalten der Amidosäuren zu bromirter Natronlauge früher von anderen Forschern (Sachsse, Hüfner) gemachten Angaben dahin zu deuten ist, dass das genannte Reagens je nach der Bereitungsart etc. in etwas verschiedener Weise wirkt, müssen wir dahin gestellt sein lassen (wenn solches der Fall wäre, so könnten doch für die Beurtheilung der Resultate, welche wir bei Anwendung des Azotometers zur Asparaginbestimmung in Pflanzenextracten erhielten, nur diejenigen

*) Eine in gleicher Weise behandelte Probe gab mit Nessler'schem Reagens keine Färbung, war also ammoniakfrei.

**) Während Morgen aus 0,1 *g* Leucin beim Schütteln mit bromirter Natronlauge 0,9 *cc* Gas erhielt, lieferte die doppelte Leucinmenge uns nur 0,7 *cc* (mehrere Versuche gaben das gleiche Resultat).

Ergebnisse maassgebend sein, welche unsere unter ganz gleichen Umständen angestellten Controlversuche lieferten). *)

Was nun den Stickstoff-Ueberschuss betrifft, welchen wir bei den oben mitgetheilten Versuchen mit reinem Asparagin über die theoretische Menge hinaus erhielten, so glaubten wir nach den ersten, über das Verhalten der Asparaginsäure zu bromirter Natronlauge angestellten Versuchen annehmen zu müssen, dass die Zersetzung des Asparagins durch Säuren nicht ganz glatt nach der Gleichung $C_4H_7NO_3(NH_2) + H_2O = C_4H_7NO_3(OH) + NH_3$ erfolge, dass vielmehr auch ein, freilich nur sehr geringer, Bruchtheil vom Stickstoff der Asparaginsäure in Ammoniak übergeführt werde. Allerdings wird Asparaginsäure beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht verändert **); es war jedoch wohl denkbar, dass sie im Moment ihrer Abspaltung aus dem Asparagin sich nicht ganz gleich verhält. Da jedoch in unseren späteren Versuchen die Asparaginsäure wenigstens unter gewissen Umständen (in den mit Magnesia eingedampften Zersetzungsflüssigkeiten) mit bromirter Natronlauge fast eben so viel Gas gegeben hat, als der früher erwähnte Stickstoff-Ueberschuss durchschnittlich beträgt, so ist es vielleicht möglich, dass nur die Angreifbarkeit der Asparaginsäure durch bromirte Natronlauge die Quelle dieses Stickstoff-Ueberschusses bildet.

Der Fehler, welchen dieser Umstand bei unseren Asparaginbestimmungen hervorbringen konnte, würde nach den vorstehenden Versuchen schon an und für sich kein beträchtlicher gewesen sein; derselbe ist nun aber annähernd compensirt worden durch einen in der entgegengesetzten Richtung liegenden Fehler, welcher dadurch bedingt wird, dass auch Asparagin durch bromirte Natronlauge ein wenig angegriffen wird und dass in Folge davon die aus den asparaginhaltigen Pflanzenextracten direct entwickelten Stickstoffmengen (welche, wie früher erwähnt wurde, von dem aus den gleichen Extracten nach dem Kochen

---

*) Die von uns verwendete bromirte Natronlauge war nach der von Wagner (diese Zeitschr. **13**, 190) mitgetheilten Vorschrift (unter Benutzung eines vorzüglichen, fast reinen Natronhydrats) dargestellt.

**) Als wir Asparaginsäure 2 Stunden lang mit 10procentiger Salzsäure (50 *cc* pro 1 *g* Substanz) am Rückflusskühlrohr kochten, gab die so erhaltene Flüssigkeit mit dem Nessler'schen Reagens keine Reaction auf Ammoniak. Mit bromirter Natronlauge entwickelte dieselbe, ebenso wie eine direct verwendete Asparaginsäurelösung, nur eine höchst geringe Gasmenge (ca. 0,2 *cc* pro 0,2 *g* Substanz).

mit Mineralsäuren entwickelten Stickstoffmengen abzuziehen sind, um das abgespaltene Ammoniak zu ermitteln) etwas höher ausfallen, als eigentlich der Fall sein dürfte. Einige Versuche mit Asparagin gaben uns folgende Zahlen: 1 *g* Asparagin wurde in Wasser gelöst, die Lösung auf 100 *cc* gebracht. Je 20 *cc* dieser Lösung (= 0,2 *g* Asparagin) gaben beim Schütteln mit bromirter Natronlauge im Azotometer:

a) 0,6 *cc* Gas bei 16^0 und 723 *mm* Bar.
b) 0,7 « « « « « « «
c) 0,7 « « « « « « «

Diese Versuche beweisen die Richtigkeit der von Morgen gemachten Angabe, dass bromirte Natronlauge auf Asparagin einwirkt; allerdings aber erhalten wir eine beträchtlich geringere Gasmenge, als der genannte Forscher.

Dass der durch das Verhalten des Asparagins gegen bromirte Natronlauge bedingte Fehler mit dem von der Angreifbarkeit der Asparaginsäure durch das genannte Reagens herrührenden sich annähernd compensiren muss, liegt auf der Hand. Daraus folgt, dass die azotometrische Bestimmung des aus Asparagin abgespaltenen Ammoniaks zutreffende Zahlen liefern kann.

Es spricht freilich nicht gerade für eine Methode, wenn dieselbe nur deshalb richtige Resultate liefert, weil zwei in ihrem Effect entgegengesetzte Fehler sich compensiren; dieser Fall ist aber doch nicht als eine Seltenheit zu bezeichnen. So verwendet man z. B. das Azotometer bekanntlich auch zur Bestimmung des Harnstoffes, obwohl im Harn neben Harnstoff andere stickstoffhaltige Stoffe in geringer Menge vorkommen, welche durch bromirte Natronlauge partiell zersetzt werden (Kreatinin, Xanthin u. s. w.). Die von letzteren gelieferte Gasmenge compensirt zum Theil ein Deficit, welches dadurch entsteht, dass ein Bruchtheil des vom Harnstoff stammenden Stickstoffs in der Zersetzungsflüssigkeit absorbirt bleibt.*) Noch Niemand hat um dieses Sachverhalts willen das Azotometer für unbrauchbar zur Harnstoffbestimmung erklärt: eben so wenig hat man das Recht, dem Azotometer die Brauchbarkeit für die Asparaginbestimmung ganz abzusprechen. Dass man in letzterem Falle nicht Zahlen erhalten kann, welche an Genauigkeit den Resultaten exacter analytischer Methoden gleich stehen, liegt auf der

*) Man vergleiche z. B. die Angaben von C. Méhu (im Auszug: Chem. Centralbl. 1880, S. 377; diese Zeitschrift **19**, 508).

Hand; es ist aber bekannt genug, dass wir bei der Bestimmung der Pflanzenbestandtheile uns bis jetzt überhaupt mit Methoden begnügen müssen, welche nur annähernd richtige Zahlen liefern.

Für die Anwendbarkeit des Azotometers zur Bestimmung des aus Asparagin abgespaltenen Ammoniaks in Pflanzenextracten spricht ferner der Umstand, dass wir nur relativ geringe Differenzen erhielten, als wir in den aus etiolirten Lupinenkeimlingen gewonnenen Extracten jene Bestimmung einerseits vermittelst des Azotometers, andererseits nach der Schlösing'schen Methode ausführten.

Wir wollen zunächst zwei Bestimmungen anführen, zu denen wir mit kaltem Wasser dargestellte und vom Eiweiss befreite Extracte aus frischen Lupinenkeimlingen verwendeten. Solche Extracte enthalten Ammoniaksalze entweder gar nicht oder doch nur in höchst geringer Menge*); die Ammoniakquantität, welche diese Extracte nach dem Kochen mit Salzsäure nach Schlösing's Methode lieferten, musste also mit der aus der Differenz der Azotometer-Anzeigen berechneten annähernd übereinstimmen. Dass letzteres in der That der Fall war, zeigen die folgenden Zahlen (deren Beweiskraft jedoch dadurch etwas abgeschwächt wird, dass die verwendeten Extracte vor dem Erhitzen mit Salzsäure vielleicht nicht vollständig ammoniakfrei waren):

	Stickstoff im abgespaltenen Ammoniak			
	bestimmt nach Schlösing		bestimmt aus der Diff. der Azotometer-Anzeigen	
	a) Proc. der frischen Keimlinge.	b) Proc. der Trockensubstanz.**)	a) Proc. der frischen Keimlinge.	b) Proc. der Trockensubstanz.
1. Lupinenkeimlinge ca. 14 Tage alt .	0,1139	2,071	0,1149	2,088
2. Desgl.	0,1088	1,978	0,1089	1,980

*) Der Niederschlag, welcher in einem Extract aus frischen 11—12tägigen Keimlingen durch überschüssige Phosphorwolframsäure hervorgebracht war, gab bei der Zerlegung mit Kalkmilch nur Spuren von Ammoniak (ca. 0,01 %). Der gleiche Extract lieferte nach Schlösing's Methode (Austreiben des Ammoniaks in der Kälte durch Kalkmilch) bei 48stündigem Stehen 0,05 % N in Ammoniakform (berechnet in Procenten der Keimpflanzentrockensubstanz). Ein Theil dieser geringen Ammoniakmenge ist aber vielleicht darauf zurückzuführen, dass das Asparagin sich zu zersetzen begonnen hatte (vergl. w. unten).

**) Unter der Annahme, dass der Gehalt der frischen Keimlinge an Trockensubstanz = 5,5 % war.

In anderen Versuchen wurden die Extracte mit überschüssiger Phosphorwolframsäure versetzt (durch welches Reagens neben Peptonen u. s. w. auch das vorhandene Ammoniak gefällt wird), die Filtrate durch Barytwasser vom Phosphorwolframsäure-Ueberschuss befreit und sodann für die Bestimmungen verwendet. Wir erhielten folgende in Procenten der Keimpflanzentrockensubstanz angegebene Zahlen:

	Stickstoff im abgespaltenen Ammoniak	
	bestimmt nach Schlösing	bestimmt aus der Diff. der Azotometer-Anzeigen.
3. Lupinenkeimlinge, ca. 12 Tage alt	1,303 Proc.	1,337 Proc.
4. Desgl., 14—16 Tage alt	2,062 „	2,156 „

Die nach Schlösing's Methode erhaltenen Zahlen liegen, wie man sieht, etwas niedriger, als die azotometrisch ermittelten, der Unterschied ist aber nicht beträchtlich. Man hat wohl nicht das Recht, die Ursache dieser Differenz ausschliesslich darin zu suchen, dass die azotometrische Methode zu hohe Zahlen geliefert hat; denn bekanntlich können die nach Schlösing's Verfahren erhaltenen Resultate leicht ein wenig zu niedrig ausfallen.*)

Wenn in den zur Untersuchung gelangenden Extracten neben Asparagin sich noch Ammoniaksalze vorfinden, so muss natürlich, um das abgespaltene Ammoniak zu finden, von der Ammoniakmenge, welche die mit Mineralsäuren erhitzten Extracte nach Schlösing's Methode im Ganzen geben, das ursprünglich vorhandene Ammoniak in Abzug

*) Controlversuche mit reinem Chlorammonium, welche wir nach dem genannten Verfahren genau in der gleichen Weise wie die Bestimmungen in den Pflanzenextracten ausführten, gaben uns z. B. folgende Resultate:

A. Angewendet: 10 *cc* Lösung mit 0,0375 *g* NH_4Cl = 0,00982 *g* N.
Wiedergefunden: a) 0,00972 *g* N.
b) 0,00972 „ „
c) 0,00955 „ „

B. Angewendet: 15 *cc* Lösung mit 0,0563 *g* NH_4Cl = 0,01473 *g* N.
Wiedergefunden: a) 0,01425 *g* N.
b) 0,01425 „ „
c) 0,01441 „ „

Die titrirte Schwefelsäure, welche in diesen Versuchen zur Absorption des Ammoniaks diente, wurde nach dreitägigem Stehen über der mit Kalk vermischten Salmiaklösung zurücktitrirt.

gebracht werden; es handelt sich also darum, das letztere zu bestimmen. Als wir in ammoniakhaltigen Extracten aus getrockneten Keimlingen diese Bestimmung nach der Schlösing'schen Methode (Vermischen der Extracte mit Kalkmilch, Zurücktitriren der über das Gemisch gestellten Schwefelsäure nach 48 Stunden), die Bestimmungen in den mit Salzsäure erhitzten Extracten ebenso wie in den füheren Fällen ausführten, erhielten wir folgende, auf die Keimpflanzentrockensubstanz bezogene Zahlen:

	Stickstoff in Ammoniakform bestimmt nach Schlösing.		Diff. a—b (N im abgespaltenen Ammoniak).	N im abgespaltenen Ammoniak, best. aus den Azotometer-Anzeigen.
	a) Ursprünglich vorhanden.	b) Vorhanden nach dem Kochen mit HCl.		
5. Lupinenkeimlinge, 14—16 tägige . . .	0,260 %	2,527 %	2,267 %	2,372 %
6. desgl. . . .	0,123 „	2,768 „	2,645 „	2,657 „

Zu vorstehenden Zahlen ist zu bemerken, dass zur Bestimmung des in einem asparaginreichen Extracte ursprünglich vorhandenen Ammoniaks die Schlösing'sche Methode nicht als ganz zuverlässig zu betrachten ist (die Belege dafür werden weiter unten beigebracht werden). Wir haben die unter a) aufgeführten Zahlen daher in folgender Weise zu controliren gesucht: Die Extracte wurden angesäuert und mit einem Ueberschuss von Phosphorwolframsäure versetzt, die Niederschläge abfiltrirt und mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure ausgewaschen; in diesen Niederschlägen wurde sodann, nachdem sie innig mit Kalkmilch vermischt worden waren, der Ammoniakgehalt nach Schlösing's Methode bestimmt.*) Wenn wir die so

*) Die Phosphorwolframsäure, welche wir verwendeten, war nach der von Scheibler (Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie **24**, 179) gegebenen Vorschrift dargestellt. Vermittelst derselben vermochten wir aus einer angesäuerten Chlorammoniumlösung das Ammoniak so vollständig auszufällen, dass das Filtrat beim Schütteln mit bromirter Natronlauge im Azotometer keine messbare Gasmenge mehr lieferte. Als wir ferner 50 *cc* eines Extracts aus getrocknetem jungem Grase, welcher für sich allein nach Schlösing's Methode nur Spuren von Ammoniak lieferte, mit 5 *cc* einer 1/2 procentigen Chlorammoniumlösung (mit 0,006504 *g* N) vermischten, das Gemisch mit einem Ueberschuss von Phosphorwolframsäure versetzten, den Niederschlag abfiltrirten und für eine Ammoniakbestimmung nach Schlösing's Methode benutzten, erhielten wir folgende Stickstoffmengen in Ammoniakform:

erhaltenen, ein wenig niedrigeren Zahlen den oben unter a) aufgeführten substituiren, so ergibt sich Folgendes:

	Stickstoff in Ammoniakform bestimmt nach Schlösing. a) Ursprünglich vorhanden.	Stickstoff in Ammoniakform bestimmt nach Schlösing. b) Vorhanden nach dem Kochen mit HCl.	Diff. a—b (N im abgespaltenen Ammoniak).	N im abgespaltenen Ammoniak, best. aus den Azotometer-Anzeigen.
5. Lupinenkeimlinge, 14—16tägige . . .	0,228 %	2,527 %	2,299 %	2,372 %
6. desgl. . . .	0,110 „	2,768 „	2,658 „	2,657 „

Aus den vorstehenden Mittheilungen dürfte wohl zu schliessen sein, dass man in den Extracten aus Lupinenkeimlingen das abgespaltene Ammoniak vermittelst des Azotometers ziemlich genau bestimmen kann. Eine andere Frage ist es, in wie weit die für den Asparagingehalt der Extracte aus dem abgespaltenen Ammoniak berechneten Zahlen der Wahrheit entsprechen. Denn es lässt sich nicht der sichere Beweis dafür beibringen, dass jenes abgespaltene Ammoniak ausschliesslich vom Asparagin herstammt. Allerdings scheinen die Lupinenkeimlinge Glutamin entweder gar nicht oder doch nur in äusserst geringer Menge zu enthalten*); aber die übrigen in den Extracten noch vorkommenden stickstoffhaltigen Stoffe sind uns bis jetzt nur zum Theil bekannt und wir können nicht wissen, ob sich unter denselben nicht Körper vorfinden, welche gleichfalls beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren Ammoniak geben.

Zur Controle der in der beschriebenen Weise für den Asparagingehalt der Extracte berechneten Zahlen vermochten wir nur ein Mittel

a) 0,00655 *g*. b) 0,00672 *g*. c) 0,00672 *g*.
10 *cc* des gleichen Extracts, mit 10 *cc* der $^1/_2$ procentigen Chlorammoniumlösung (= 0,01309 *g* N) versetzt, lieferten bei gleicher Behandlung 0,01395 *g* N in Ammoniakform. — Zu bemerken ist noch, dass die durch Phosphorwolframsäure in reinen Ammoniaksalzlösungen hervorgebrachten Niederschläge so feinkörnig waren, dass sie beim Abfiltriren, resp. beim Auswaschen durch's Filter gingen; die in ammoniakhaltigen Pflanzenextracten erhaltenen Niederschläge zeigten jedoch diese Eigenschaft nicht.

*) Es ist uns nicht gelungen, aus den mit Salzsäure erhitzten Extracten aus Lupinenkeimlingen Glutaminsäure nach demjenigen Verfahren, welches bei den Extracten aus Kürbiskeimlingen und beim Rübensaft zum Ziele führte, darzustellen, obwohl wir grosse Mengen von Rohmaterial verwendeten.

ausfindig zu machen, nämlich Abscheidung des Asparagins aus den Extracten durch Krystallisation und Wägung der Krystalle. Es könnte freilich scheinen, als ob dies ein sehr unsicherer Weg wäre. Denn es ist ja bekannt, dass manche an und für sich schwer lösliche Stoffe aus den Pflanzenextracten, auch wenn dieselben bis zur syrupförmigen Consistenz eingedampft worden sind, nur unvollständig auskrystallisiren, weil sie durch die anderen Extractbestandtheile in Lösung gehalten werden. Die Verhältnisse sind indessen im vorliegenden Falle der Anwendung dieses Verfahrens verhältnissmässig günstig. Erstens ist grade das Asparagin dadurch ausgezeichnet, dass es auch aus Gemengen leicht und in fast reinen Krystallen sich ausscheidet (worüber uns zahlreiche Beobachtungen vorliegen). Sodann fehlen in den Extracten aus etiolirten Keimlingen, mit denen wir operirten, fast vollständig die Zuckerarten und ähnliche leicht lösliche stickstofffreie Substanzen — diejenigen Stoffe also, welche es hauptsächlich zu bewirken scheinen, dass Pflanzenextracte schwer zur Krystallisation zu bringen sind. In Folge davon scheidet sich das Asparagin aus den auf ein geringes Volumen eingedunsteten Keimpflanzenextracten sehr leicht in nur schwach gefärbten, fast reinen Krystallen aus. Aus der Mutterlauge kann man noch geringe Mengen davon abscheiden, indem man dieselbe auf ein geringes Volumen eindunstet, Alkohol darüber schichtet und den nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Bodensatz aus wenig Wasser umkrystallisirt. Ganz vollständig kann man, wie sich von selbst versteht, das in den Extracten vorhandene Asparagin auf diesem Wege nicht gewinnen, aber die der Abscheidung entgehende Quantität ist doch jedenfalls nur eine geringe; es ist also dieses Verfahren, obwohl es vom analytischen Standpunkte aus als ein ganz rohes bezeichnet werden muss, geeignet, über den Asparagingehalt der etiolirten Keimpflanzen annähernd Aufschluss zu geben. Die Asparaginmengen, welche wir auf diesem Wege aus 6 verschiedenen Vegetationen von Lupinenkeimlingen abzuscheiden vermochten, betrugen 15,8—27,9 % der Keimpflanzentrockensubstanz, während sich nach Sachsse's Methode für die gleichen Substanzen Asparagingehalte von 18,1—29,6 % berechneten. (Die Maximaldifferenz der nach den beiden verschiedenen Methoden erhaltenen Werthe betrug 2,3, die Minimaldifferenz 0,9 %.) Aehnliche Zahlen erhielten wir auch für Soja-Keimlinge. *)

---

*) Ausführlicher sind diese Zahlen in den Landwirthsch. Versuchsstationen **26**, 248 mitgetheilt worden.

Ausser in Keimpflanzenextracten haben wir auch im Kartoffelsaft das Asparagin nach Sachsse's Methode bestimmt.*) In zwei Saftproben, welche vor dem Erhitzen mit Säuren Ammoniaksalze entweder gar nicht oder doch nur in Spuren enthielten, wurde die Menge des aus Amiden abspaltbaren Ammoniaks vermittelst des Azotometers = 0,511, resp. 0,395 % des Safts gefunden.**) Als die gleichen Saftproben nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure der Destillation mit Kalkmilch unterworfen wurden, erhielten wir 0,512, resp. 0,412 % Ammoniak. Diese sehr nahe Uebereinstimmung kann freilich nicht als ein sicherer Beweis für die Richtigkeit der nach dem azotometrischen Verfahren erhaltenen Zahlen betrachtet werden; denn es ist möglich, dass die betreffenden Säfte neben Ammoniaksalzen geringe Mengen von Peptonen oder anderen stickstoffhaltigen Substanzen, welche beim Erhitzen mit Kalkmilch ein wenig Ammoniak liefern können, enthalten haben. Bei späteren Untersuchungen haben wir in zwei Kartoffelsaftproben, welche schon in ursprünglichem Zustande ein wenig Ammoniak enthielten, das letztere sowie das nach dem Erhitzen mit Salzsäure im Ganzen vorhandene Ammoniak nach Schlösing's Methode bestimmt und die Resultate mit den azotometrisch ermittelten Zahlen verglichen. Wir erhielten folgende, auf den frischen Saft bezogene Zahlen:

	Stickstoff in Ammoniakform bestimmt nach Schlösing.		Diff. a—b (N im abgespaltenen Ammoniak).	N im abgespaltenen Ammoniak, best. mit dem Azotometer.
	a) Ursprünglich vorhanden.	b) nach dem Kochen mit HCl vorhanden.		
1.	0,0073	0,0590	0,0517	0,0550
2.	0,0090	0,0468	0,0378	0,0380

Die nach den beiden verschiedenen Methoden für das abgespaltene Ammoniak gefundenen Zahlen zeigen im zweiten Falle fast vollständige Uebereinstimmung; im ersten Falle hat die azotometrische Methode eine etwas höhere Zahl gegeben, die Differenz ist aber nicht beträchtlich.

Dass auf asparaginhaltige Extracte die azotometrische Methode sich anwenden lässt, dürfte wohl aus den im Vorigen gemachten Angaben hervorgehen. Ungünstiger ist die Sachlage, wenn Glutamin vorhanden ist. Denn Glutaminsäure wird nach Versuchen, welche wir früher schon

*) Landwirthsch. Versuchsstationen **21**, 63.

**) A. a. O., S. 78.

publicirt haben*), durch bromirte Natronlauge weit stärker angegriffen, als Asparaginsäure. 0,2 *g* Glutaminsäure gaben im Azotometer in drei in ihren Resultaten übereinstimmenden Versuchen:

1,5 *cc* Gas bei 20° und 726 *mm* Bar.

Es wird also ungefähr $^{1}/_{10}$ vom Stickstoff der Glutaminsäure in Freiheit gesetzt. Ob der Fehler, welcher bei Bestimmung des aus Amiden abspaltbaren Ammoniaks vermittelst des Azotometers in glutaminhaltigen Extracten durch dieses Verhalten der Glutaminsäure bedingt werden muss, etwa zum Theil sich dadurch compensirt, dass auch Glutamin durch bromirte Natronlauge etwas angegriffen wird, lässt sich nicht direct entscheiden, da das Glutamin bis jetzt nicht isolirt werden konnte. Wir mussten uns auf einige Versuche mit glutaminhaltigen Pflanzenextracten beschränken. Als wir in zwei Extracten aus Kürbiskeimlingen**) das ursprünglich vorhandene Ammoniak mit Hülfe von Phosphorwolframsäure, das nach dem Erhitzen mit Salzsäure vorhandene Ammoniak nach der gewöhnlichen Schlösing'schen Methode, sowie das abgespaltane Ammoniak vermittelst des Azotometers bestimmten, erhielten wir folgende, auf die Keimpflanzentrockensubstanz bezogene Resultate:

	Stickstoff in Ammoniakform		Diff. a—b (N im abgespaltenen Ammoniak).	N im abgespaltenen Ammoniak, best. mit dem Azotometer.
	a) Ursprünglich vorhanden.	b) Nach dem Kochen mit HCl vorhanden.		
1.	0,315 %	1,001 %	0,686 %	0,768 %
2.	0,357 „	1,075 „	0,718 „	0,823 „

Das azotometrische Verfahren hat, wie zu erwarten war, in diesen Fällen etwas zu hohe Resultate gegeben.

Es möge mir gestattet sein, den im Vorigen gemachten Mittheilungen noch einige Bemerkungen über die Bestimmung des in den

*) Landwirthsch. Versuchsstationen **26**, 254.

**) Es kamen zwei, von verschiedenem Samen stammende, Vegetationen von Kürbiskeimlingen zur Untersuchung. Die eine derselben wurde auf Glutamin untersucht; es wurde constatirt, dass sich aus dem mit Salzsäure erhitzten Extracte Glutaminsäure abscheiden liess.

Pflanzenextracten ursprünglich vorhandenen Ammoniaks anzufügen. Dass für diese Bestimmung die Schlösing'sche Methode bei Gegenwart von Asparagin und Glutamin nicht als ganz zuverlässig betrachtet werden kann, ist bereits früher erwähnt worden; es sind noch die Beweise für diese Behauptung beizubringen.

Wenn man nach der genannten Methode in einer reinen Ammoniaksalzlösung das Ammoniak bestimmt, so ist — passende Anordnung des Apparats vorausgesetzt — das Abdunsten des Ammoniaks aus der mit Kalkmilch vermischten Flüssigkeit und die Absorption desselben durch die unter die Glasglocke gestellte titrirte Säure nach 48 Stunden, spätestens nach 3 Tagen vollendet. Verwendet man Pflanzenextracte (welche in der Regel nur sehr geringe Ammoniakmengen enthalten) für die Bestimmung, so ist doch wohl anzunehmen, dass aus denselben das Ammoniak gleichfalls binnen 48 Stunden, wenn nicht ganz vollständig, so doch bis auf einen geringen Rest ausgetrieben wird. Ersetzt man also nach Verlauf dieser Zeit die unter die Glocke gebrachte titrirte Säure durch eine neue Portion, so darf letztere — falls die Ammoniakentwickelung ausschliesslich von den im Extract präformirt gewesenen Ammoniaksalzen herrührt — entweder gar kein Ammoniak oder doch nur noch eine ganz geringe Menge davon aufnehmen: es muss also, mit anderen Worten, die Ammoniakentwicklung aus dem mit Kalkmilch vermischten Extract binnen 48, oder in maximo binnen 72 Stunden ihr Ende erreichen.

In den asparagin- und glutaminreichen Keimpflanzenextracten ist dies nicht der Fall; die Ammoniakentwicklung dauert längere Zeit fort, und bisweilen ist die Ammoniakmenge, welche vom dritten Tage an in die titrirte Säure übergeht, grösser, als die innerhalb der ersten 48 Stunden von der Säure aufgenommene Quantität. Zum Beweise können z. B. die folgenden Angaben dienen (welche wir leicht noch vermehren könnten):

1. Ein Extract aus getrockneten Lupinenkeimlingen wurde in einer flachen Glasflasche mit Kalkmilch vermischt. Das Gemisch unter einer kleinen, auf einer Glasplatte luftdicht aufstehenden Glasglocke neben einem Gefäss mit 10 *cc* titrirter Schwefelsäure aufgestellt, die letztere nach 48 Stunden zurücktitrirt und durch neue 10 *cc* ersetzt u. s. w. Die von der Säure absorbirte Ammoniakmenge betrug in Procenten der Keimpflanzentrockensubstanz:

in den ersten	48	Stunden	0,218 %
in weiteren	48	«	0,125 «
« «	48	«	0,155 «

2. Ein Extract aus getrockneten Kürbiskeimlingen wurde in der gleichen Weise behandelt. Die von der titrirten Schwefelsäure absorbirte Ammoniakmenge betrug:

in den ersten	48	Stunden	0,564 %	der Keimpflanzentrockensubstanz.
in weiteren	48	«	0,289 «	« «
« «	48	«	0,097 «	« «

Die aus diesem Extract in 6 Tagen im Ganzen entwickelte Ammoniakmenge (= 0,960 %) blieb nur um 0,255 % hinter der Ammoniakquantität zurück, welche der gleiche Extract nach dem Kochen mit Salzsäure (d. h. also nach Zersetzung des Glutamins) lieferte. Wenn ich ferner noch anführe, dass aus einem mit Kalkmilch vermischten Rübensaft bei 4 tägigem Stehen mehr Ammoniak abdunstete, als der beim Schütteln dieses Safts mit bromirter Natronlauge entwickelten Stickstoffmenge entsprach, dass ferner die aus den Keimpflanzenextracten durch Phosphorwolframsäure fällbare Ammoniakquantität weniger als die Hälfte der oben aufgeführten binnen 6 Tagen abgedunsteten Ammoniakmengen betrug, so muss man wohl zu der Schlussfolgerung kommen, dass in den mit Kalkmilch vermischten Extracten bei längerem Stehen auch Asparagin und Glutamin sich zu zersetzen beginne. Diese Erscheinung kann auch nicht überraschen; denn es wird angegeben, dass unreine Asparaginlösungen nicht lange haltbar sind (es treten in denselben leicht Gährungsprocesse ein, welche eine Zersetzung des genannten Amids unter Bildung von asparaginsaurem, resp. bernsteinsaurem Ammoniak bewirken).*) Es empfiehlt sich daher bei Ammoniakbestimmungen nach Schlösing's Methode in asparagin- und glutaminhaltigen Extracten die zur Aufnahme des Ammoniaks bestimmte Säure nach kurzer Zeit (etwa nach 48 Stunden) zurückzutitriren, sowie ferner auch das Abdunsten des Ammoniaks aus den mit Kalkmilch vermischten Flüssigkeiten durch Herstellung eines luftverdünnten Raumes zu beschleunigen.**) Auch bei solchem Verfahren

*) Nach Angaben von Piria und Dessaignes (Gmelin's Handb. d. Chemie V., S. 363 und Supplem. S. 899).

) Ein dazu geeigneter Apparat ist kürzlich von Emmerling construirt worden. (Landwirthschaftl. Versuchsstationen **24, 129.)

können möglicherweise die Resultate noch etwas zu hoch ausfallen, da es fraglich ist, ob nicht schon innerhalb der ersten 48 Stunden die Zersetzung des Asparagins und Glutamins beginnt; doch wird der Fehler in Extracten, welche nur eine geringe Menge der genannten Amide enthalten, vermuthlich nur unbedeutend sein.*)

Zur Beseitigung der dem besprochenen Umstande entspringenden Fehler habe ich früher vorgeschlagen**), von der Ammoniakmenge, welche die mit verdünnten Mineralsäuren erhitzten Pflanzenextracte nach Schlösing's Methode im Ganzen liefern, das aus der Differenz der Azotometer-Anzeigen ermittelte abgespaltene Ammoniak abzuziehen und den Rest gleich dem ursprünglich vorhandenen Ammoniak zu setzen. Wie leicht ersichtlich ist, basirte dieser Vorschlag auf der den damals vorliegenden Angaben entsprechenden Voraussetzung, dass Asparaginsäure sowohl wie Glutaminsäure durch bromirte Natronlauge nicht angegriffen werden. Bei der gegenwärtigen Sachlage lässt sich dies Verfahren aber nicht mehr empfehlen; die vermittelst desselben erhaltenen Zahlen können zwar für asparaginhaltige Extracte annähernd richtig werden, müssen aber bei Vorhandensein von Glutamin fehlerhaft ausfallen.

Ob es möglich ist, den Ammoniakgehalt asparagin- und glutaminhaltiger Pflanzenextracte durch Destillation mit Magnesia fehlerfrei zu bestimmen, ist fraglich. Nach den Angaben von Plisson***) wird Asparagin durch anhaltendes Kochen mit Magnesia zersetzt (ich vermochte jedoch beim Erhitzen einer Asparaginlösung mit Magnesia in einem Probirröhrchen keine Ammoniakentwicklung zu bemerken). Wie sich Glutamin gegen Magnesia verhält, lässt sich nicht entscheiden, da dasselbe noch nicht isolirt werden konnte. Gesetzt aber auch, dass die reinen Substanzen nicht auf einander einwirken, so könnte

*) Dass bei Anwendung der Schlösing'schen Methode auf die mit Mineralsäuren erhitzten Pflanzenextracte (welche kein unzersetztes Asparagin und Glutamin mehr enthalten) durch Zersetzlichkeit organischer Stickstoffverbindungen ein Fehler bedingt wird, glauben wir nicht. Die relativ bedeutenden Ammoniakmengen, welche in diesen Extracten sich vorfanden, liessen sich durch Kalkmilch in der Kälte verhältnissmässig rasch (binnen 3 Tagen) austreiben. Wenn nach Verlauf dieser Zeit eine neue Portion titrirter Säure über das Gemisch gesetzt wurde, so nahm dieselbe entweder gar kein Ammoniak oder doch wenigstens nur noch eine äusserst geringe Quantität davon auf.

**) Diese Zeitschr. 17, 71.

***) Gmelin's Handbuch der Chemie Bd. V., S. 363.

doch vielleicht beim Kochen der asparagin- und glutaminhaltigen Pflanzenextracte mit Magnesia das Resultat ein anderes werden, indem nämlich aus den vorhandenen phosphorsauren Alkalien durch die Magnesia freies Alkali abgeschieden werden kann und letzteres jedenfalls zersetzend auf die genannten Amide einwirkt.

Wenn man das Ammoniak durch Phosphorwolframsäure aus den Extracten ausfällt und den Niederschlag mit Kalkmilch zersetzt, so können Asparagin und Glutamin keinen störenden Einfluss hervorbringen. Ob aber dieses Verfahren für allgemeine Anwendung zu empfehlen ist, bedarf noch weiterer Prüfung. Die sogenannte Phosphorwolframsäure — d. h. die Krystalle, welche sich ausscheiden, wenn man ein Gemisch von Phosphorsäure und wolframsaurem Natrium mit überschüssiger Salzsäure versetzt, besitzt keine constante Zusammensetzung, sondern schliesst verschiedene Verbindungen ein. Ob durch die in solcher Weise erhaltenen Präparate in allen Fällen das Ammoniak aus seinen Lösungen vollständig ausgefällt wird, ist noch festzustellen.

Zum Beschluss meiner Mittheilungen noch einige Worte über den Werth, welchen die Bestimmung des aus Amiden abspaltbaren Ammoniaks für die Pflanzenanalyse besitzt. Seitdem man weiss, dass Asparagin in den Pflanzen in grosser Verbreitung und bisweilen in sehr grosser Quantität sich vorfindet, dass dasselbe in manchen Gewächsen durch Glutamin vertreten wird, muss der Besitz einer zur quantitativen Bestimmung dieser Amide verwendbaren Methode für wünschenswerth erklärt werden. Dass man die Ammoniakmengen, welche in den in geeigneter Weise gereinigten (vom Eiweiss befreiten) Pflanzenextracten beim Erhitzen mit stark verdünnten Mineralsäuren sich bilden, als ein Maass für den Gehalt der Extracte an Asparagin und Glutamin betrachtet, ist insofern gerechtfertigt, als bis jetzt keine anderen Extractbestandtheile bekannt sind, welche bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren gleichfalls Ammoniak liefern. Auf vollständig sicherer Grundlage ruht aber diese Annahme nicht; denn wir kennen ja noch nicht alle stickstoffhaltigen Pflanzenbestandtheile; es liegt also immer noch die Möglichkeit vor, dass ein Theil des Ammoniaks, welches beim Kochen der Extracte mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure sich bildet, nicht von Asparagin oder Glutamin, sondern von anderen Substanzen herrührt.

Im Hinblick auf den letzteren Umstand muss es zweckmässig erscheinen, die für die Bestimmung der genannten Amide zu verwendenden Pflanzenextracte so weit wie möglich von den anderen Substanzen zu befreien. Das gründlichste Mittel dazu ist das Versetzen der Extracte mit Phosphorwolframsäure, durch welches Reagens ausser Peptonen auch Ammoniaksalze, Alkaloide, Xanthin-Körper*) etc. gefällt werden, während Asparagin und Glutamin in das Filtrat übergehen. Nicht gefällt werden ausser den genannten Amiden auch die primären Amidosäuren (Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure etc.); diese bringen aber bei der Asparaginbestimmung keinen Fehler hervor, da sie beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren nicht verändert werden.**)

Wenn man den Glutamingehalt eines Extracts aus dem abgespaltenen Ammoniak berechnet, so ist dabei nicht zu übersehen, dass die so erhaltenen Zahlen nur unter einer bestimmten Voraussetzung gelten — unter der Voraussetzung nämlich, dass Glutamin eine dem Asparagin homologe Verbindung ist (was zwar als wahrscheinlich bezeichnet werden muss, aber bis jetzt nicht bestimmt nachgewiesen werden konnte).

Nachtrag. Nachdem die vorstehende Abhandlung bereits zum Druck eingeliefert war, haben wir gefunden, dass ein in jungen Platanenblättern auftretender stickstoffhaltiger Körper in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften mit Allantoin übereinstimmt. Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass das Vorhandensein dieses Körpers (welcher mit bromirter Natronlauge langsam Stickstoff entwickelt und bei der Zersetzung Harnstoff liefert) der Bestimmung von daneben vorhandenem Asparagin vermittelst des Azotometers voraussichtlich hinderlich sein würde; man müsste also in diesem Falle zu einem andern Verfahren greifen.

---

*) Dass Xanthin-Körper in keimenden Pflanzen vorkommen, ist vor Kurzem von G. Salomon (Verhandl. der Physiolog. Gesellsch. in Berlin, 1880, Heft 2 und 3, S. 14) nachgewiesen worden; auch haben J. Reinke und H. Rodewald (Mittheil. aus dem pflanzenphysiolog. Institut in Göttingen, 1880) die genannten Körper im Protoplasma von Aethalium septicum aufgefunden.

**) Als ich Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure und Asparaginsäure 2 Stunden lang mit 10 procentiger Salzsäure (50 *cc* pro 1 *g* Subst.) erhitzte, gaben die so erhaltenen Flüssigkeiten mit Nessler'schem Reagens keine Ammoniak-Reaction.

Analytische Belege.

I. Bestimmung der Gasmengen, welche die Extracte vor dem Erhitzen mit Säure im Azotometer entwickelten.*)

	Zur Extraction verwendet	Vol. des ganzen Extracts	Für die Best. verwendet	Im Azotometer wurden erhalten
Lupinenkeimlinge.	1. 223 *g* frische Subst.	240 *cc*	20 *cc*	6,8 *cc* Gas bei 14⁰ u. 718 *mm*.
			20 „	6,6 „ „ „ 15⁰ „ „
	2. 157,4 „ „	230 „	20 „	5,5 „ „ „ 15⁰ „ 722 „
			20 „	5,4 „ „ „ 15⁰ „ „
	3. 61,73 „ „	150 „	20 „	1,4 „ „ „ 16⁰ „ 725 „
	= 4,71 „ Trockensubst.		20 „	1,3 „ „ „ 16⁰ „ „
	4. 2,739 „ „	150 „	20 „	1,6 „ „ „ 16⁰ „ 718 „
			20 „	1,6 „ „ „ 16⁰ „ 716 „
	5. 6,035 „ „	125 „	20 „	8,3 „ „ „ 13⁰ „ 719 „
			20 „	8,4 „ „ „ 13⁰ „ „
	6. 7,020 „ „	160 „	10 „	3,7 „ „ „ 16,5⁰ „ 730 „
Kartoffelsaft.	1. — „ „	— „	18,9 *cc* Saft	4,2 „ „ „ 16⁰ „ 720 „
			desgl.	4,1 „ „ „ 16⁰ „ „
	2. — „ „	— „	19,1 *cc* Saft	4,3 „ „ „ 16,5⁰ „ 723 „
			desgl.	4,2 „ „ „ 16,5⁰ „ „
Kürbiskeimlinge	1. 9,059 „ „	200 „	20 *cc*	7,0 „ „ „ 17⁰ „ 732 „
			20 „	7,0 „ „ „ 17⁰ „ „
	2. 19,565 „ „	350 „	20 „	9,4 „ „ „ 15⁰ „ 724 „
			20 „	9,4 „ „ „ 15⁰ „ „

*) Die Extracte wurden vor der Anwendung zur Entfernung der Eiweissstoffe mit Gerbsäure, sodann mit etwas Bleiacetat versetzt. — Den verschiedenen Vegetationen von Lupinen- und Kürbiskeimlingen, welche zur Untersuchung gelangten, sind oben die gleichen Nummern gegeben worden, wie in den früher im Text eingeschalteten Tabellen.

) Die Berechnung der Stickstoffquantitäten, welche den oben aufgeführten Gasmengen entsprechen, geschah mit Hülfe der bekannten Tabellen von Dietrich (diese Zeitschr. **13, Taf. VI).

II. Bestimmung der Gasmengen, welche die Extracte nach dem Erhitzen mit Säure im Azotometer entwickelten.

	Zur Extraction verwendet	Vol. des ganzen Extracts	Für die Best. verwendet	Im Azotometer wurden erhalten
Lupinenkeimlinge.	1. 223 *g* frische Subst.	240 *cc*	20 *cc*	25,4 *cc* Gas bei 15° u. 724 *mm*.
			20 „	25,4 „ „ „ 15° „ „
	2. 157,4 „ „	230 „	20 „	18,6 „ „ „ 16° „ 722 „
			20 „	18,6 „ „ „ 16° „ „
	3. 61,73 „ „ = 4,71 „Trockensubst.	150 „	20 „	8,8 „ „ „ 16° „ 723 „
			20 „	8,7 „ „ „ 16° „ „
	4. 2,739 „ „	150 „	20 „	8,5 „ „ „ 16° „ 716 „
			20 „	8,7 „ „ „ 16° „ „
	5. 6,035 „ „	125 „	10 „	14,3 „ „ „ 12° „ 710 „
			10 „	14,3 „ „ „ 12,5° „ 710 „
	6. 7,020 „ „	160 „	13,33 *cc*	18,5 „ „ „ 16° „ 729 „
			13,33 „	18,5 „ „ „ 16° „ „
Kartoffelsaft.	1. — „ „	— „	18,9 *cc* Saft	13,3 „ „ „ 16° „ 719 „
			desgl.	13,4 „ „ „ 16° „ „
	2. — „ „	— „	19,1 *cc* Saft	10,6 „ „ „ 16° „ 724 „
			desgl.	10,6 „ „ „ 16° „ „
Kürbiskeimlinge.	1. 9,059 „ „	200 „	20 *cc*	13,0 „ „ „ 16,5° „ 735 „
			20 „	13,0 „ „ „ 16,5° „ 734 „
	2. 19,565 „ „	350 „	20 „	17,4 „ „ „ 15° „ 726 „
			20 „	17,4 „ „ „ 15° „ „

III. Bestimmung des in den Extracten ursprünglich vorhandenen Ammoniaks.*)

a) Nach der gew. Schlösing'schen Methode.

	Zur Extraction verwendet	Vol. des ganzen Extracts	Für die Best. verwendet	Vorgeschlagen Schwefels. *cc*	Zum Zurücktitriren gebraucht Barytwasser	Gefunden N in *g*
Lupinenkeimlinge.	5. 6,035 *g* Trockensubstanz	125 *cc*	10 *cc*	10 b	16,5 *cc*	0,00129
			10 „	10 b	16,5 „	0,00129
	6. 7,020 „ „	160 „	15 „	10 a	13,65 „	0,00081
			15 „	10 a	13,65 „	0,00081
Kartoffelsaft.	1. — „ „	— „	20 „ Saft	10 a	13,45 „	0,00146
			20 „ „	10 a	13,45 „	0,00146
	2. — „ „	— „	14,3 „ „	10 a	13,50 „	0,001296
			14,3 „ „	10 a	13,50 „	0,001296

*) Die vorgeschlagene Schwefelsäure wurde mit Barytwasser zurücktitrirt. Titer der Schwefelsäure:

a: 10 *cc* = 13,9 *cc* Barytwasser; 1 *cc* Barytwasser = 0,0032388 *g* N.
b: 10 „ = 16,9 „ „ „ „ = 0,003226 „ „
c: 10 „ = 13,45 „ „ „ „ = 0,003361 „ „

b) Ammoniakbestimmungen in den Phosphorwolframsäure-Niederschlägen.

			Vorgeschlagen Schwefels. cc	Zum Zurücktitriren gebraucht Barytwasser	Gefunden N in *g*
Lupinenkeimlinge.	5.	a) Extract aus 1,811 *g* Trockensubst.	10 a	12,6 *cc*	0,00421
		b) desgl.	10 a	12,65 „	0,00405
	6.	Extract aus 2,256 „ „	10 a	13,1 „	0,00259
Kürbiskeimlinge.	1.	„ „ 2,265 „ „	10 a	11,8 „	0,007125
	2.	a) „ „ 2,236 „ „	10 c	11,1 „	0,007897
		b) desgl.	10 c	11,05 „	0,008065

IV. Bestimmung des Ammoniaks in den mit Salzsäure erhitzten Extracten nach Schlösing's Methode.

	Zur Extraction verwendet	Vol. des ganzen Extractes	Für die Best. verwendet	Vorgeschlagen Schwefels. cc	Zum Zurücktitriren gebraucht Barytwasser	Gefunden N in *g*
Lupinenkeimlinge.	1. 223 *g* frische Substz.	240 *cc*	10 *cc*	10 a	10,6 *cc*	0,010688
			15 „	10 a	9,05 „	0,01571
	2. 157,4 „ „	230 „	10 „	10 a	11,6 „	0,00745
			10 „	10 a	11,6 „	0,00745
	3. 61,73 „ „ = 4,71 „ Trockensubst.	150 „	20 „	10 a	11,4 „	0,00810
			20 „	10 a	11,35 „	0,00826
	4. 2,739 „ „	150 „	20 „	10 a	11,55 „	0,00761
			20 „	10 a	11,60 „	0,00745
	5. 6,035 „ „	125 „	15 „	10 a	11,05 „	0,00923
			15 „	10 a	11,1 „	0,00907
	6. 7,020 „ „	160 „	10 „	10 a	10,15 „	0,01215
			10 „	10 a	10,15 „	0,01215
Kartoffelsaft.	1. — „ „	— „	18,9 *cc* Saft	10 a	10,5 „	0,011012
			desgl.	10 a	10,45 „	0,011273
	2. — „ „	— „	19,1 *cc* Saft	10 a	11,15 „	0,008906
			desgl.	10 a	11,15 „	0,008906
Kürbiskeimlinge.	1. 9,059 „ „	200 „	20 *cc*	10 a	11,10 „	0,00907
			20 „	10 a	11,10 „	0,00907
	2. 19,565 „ „	350 „	20 „	10 a	9,80 „	0,012266
			20 „	10 a	9,95 „	0,011762

Zürich, im Mai 1881.

Mittheilungen aus dem Prof. Wartha'schen Laboratorium.

Studien über das Silberoxydul.*)

Von

Dr. **Wilhelm Pillitz,**

Privatdocent am königl. ungarischen Josefs-Polytechnikum in Budapest.

I.

Das Silber spielt bekanntlich in seinen Verbindungen die Rolle eines einwerthigen Metalls. Auf Grundlage dieser Einwerthigkeit lassen sich die Verbindungen durch Structurformeln ausdrücken, d. h. wir können uns darüber eine Vorstellung machen, wie sich die einzelnen Atome oder Atomgruppen in den verschiedenen Verbindungen um das Silberatom lagern.

Eine Ausnahme hiervon macht das Silberoxydul $Ag_4\Theta$, dessen Structurformel mit Zugrundelegung des einwerthigen Silberatomes unmöglich zu geben ist; wir müssten denn dieser Silberverbindung zu Liebe entweder die Werthigkeit des Silbers oder die des Sauerstoffes abändern. Was nun die Abänderung der Werthigkeit im Allgemeinen betrifft, so ist hier bisher eine gewisse Norm als geltend angenommen worden und zwar die, dass die Werthigkeit eines elementaren Atoms sich stets um zwei oder um ein ganzes Vielfaches von zwei ändert. Mithin kann ein einwerthiges Metall blos 3, 5 oder 7, ein zweiwerthiges 4, 6 oder 8 Werthigkeiten besitzen.**) Wir müssten daher in dem Silberoxydul entweder ein dreiwerthiges Silberatom oder einen vierwerthigen Sauerstoff annehmen, nämlich:

$$\underbrace{Ag = Ag - Ag = Ag}_{\Theta} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} Ag \diagdown & & \diagup Ag \\ & \Theta & \\ Ag \diagup & & \diagdown Ag \end{matrix}$$

Selbst die eifrigsten Anhänger der variablen Valenz haben bisher bei gewissen Elementen Anstand genommen, die Werthigkeit derselben zu ändern, obzwar in einzelnen Fällen hierzu Grund vorhanden gewesen wäre. Ich möchte nur an den Kohlenstoff im Kohlenoxyd erinnern; trotzdem blieb der Kohlenstoff constant vierwerthig, sowie Wasserstoff und Silber bisher unveränderlich ein-, Sauerstoff zweiwerthig angenommen wurden.

Da die Silberverbindungen, mit Ausnahme des Silberoxyduls, mit Hülfe des einwerthigen Silberatoms in Structurformeln ausdrückbar sind,

*) Vorgelesen in der königl. ungarischen Academie der Wissenschaften zu Budapest.

**) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorgan. Chemie I. Bd., I. Abth., p. 202.

da ferner das Silberoxydul bei so verschiedenen chemischen Processen von scheinbar heterogener Natur sich bildet, so sah ich mich veranlasst, das Silberoxydul zum Gegenstande eingehender Untersuchung zu machen und der Frage näher zu treten, ob der Körper Ag_4O thatsächlich als chemisches Individuum besteht oder nicht.

Bei Untersuchungen der vorliegenden Art ist es nothwendig, dass man unter Anwendung möglichst reiner Präparate alle jene Verbindungen darstellt, welche bei der grossen Zahl von chemischen Processen entstehen und deren Producte unter dem Namen Silberoxydul oder silberoxydulhaltige Substanz in der Literatur figuriren.

Eine grosse Zahl von chemischen Processen, bei denen Silberoxydul entsteht, lässt sich dem Wesen nach in der Weise zusammenfassen, dass man sagt: So oft neutrale Silbersalzlösung in ein alkalisches, reducirendes Medium gelangt, scheidet sich das durch seine intensiv schwarze Farbe ausgezeichnete Silberoxydul aus.

Vom analytisch-chemischen Standpunkte aus ist die empfindliche Silberprobe auf antimonige Säure bezeichnend. Die Reihe der Versuche beginne ich also mit demjenigen Silberoxydul, welches sich bei dieser Gelegenheit bildet.

Erstes Präparat.

Fügt man zu einer Lösung von Antimonoxyd in überschüssiger Kali- oder Natronlauge eine Lösung von Silbernitrat, so scheidet sich bekanntlich Silberoxydul als schwarzer flockiger Niederschlag aus. Gleichzeitig bildet sich, in Folge der Einwirkung des Kalihydrats auf das Silber, Silberoxyd. Behandelt man nun dieses Gemenge mit Ammoniak, so löst sich das Silberoxyd auf, während das Oxydul ungelöst zurückbleibt. Dieses auf einem Filter gesammelt, wohl ausgewaschen, bis das Abfliessende nicht mehr auf Silber reagirt, sodann bei einer 100^0 C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, ergibt dasjenige Präparat, mit dessen Untersuchung wir uns hier beschäftigen.

Die qualitative Analyse dieser Substanz ergab, dass nicht unerhebliche Mengen Antimon zugegen sind.

Die quantitative Analyse bietet grössere Schwierigkeiten, in so fern nach den bisher bekannten Methoden die vollständige Auflösung des Körpers und eine hinreichend genaue Trennung des Silbers vom Antimon kaum durchführbar erscheinen.

Was die Auflösung betrifft, so könnte man wohl annehmen, dass bei der Behandlung der Substanz mit Salpetersäure das Silber in Lösung

geht und der grösste Theil des Antimons ungelöst bleibt. Dieses ist auch thatsächlich der Fall. Sammelt man aber den Antimonrückstand auf dem Filter, so zeigt es sich, dass bei dem Auswaschen desselben ein Zeitpunkt eintritt, wo das Abfliessende plötzlich milchig trübe durch's Filter geht und das Auswaschen nicht fortgesetzt werden kann. So lange nämlich der Niederschlag noch Silber enthält, geht die Filtration gut von statten, sobald aber dasselbe zum grössten Theil entfernt ist, geht die Waschflüssigkeit trübe durch, was dann die weitere Manipulation der Trennung unmöglich macht.

Die Aufschliessung des Silberoxyduls mit Chlorgas oder trockenem Salzsäuregas, wobei das sich bildende Antimonchlorid als in Salzsäure flüchtiger Bestandtheil entfernt wird, kann in diesem Falle nicht ausgeführt werden, weil das sich gleichzeitig bildende Chlorsilber schmilzt, die Antimonpartikelchen umhüllt und dadurch deren Entweichung verhindert. Eben so wenig gelingt die Antimonextraction mit concentrirter Salzsäure; es bleiben stets beträchtliche Antimonquantitäten neben dem sich bildenden Chlorsilber.

Die Trennung des Antimons vom Silber durch Behandlung der Sulfide mit gelbem Schwefelammonium kann, wie dies zahlreiche Versuche bewiesen, aus mehrfachen Gründen nicht ausgeführt werden. Und zwar tritt die erste Anomalie bei dem Lösen des Silberoxyduls ein, es bleibt stets Antimonsäure in Flocken zurück; lässt man diese in der Flüssigkeit suspendirt und leitet Schwefelwasserstoff ein, so werden diese nur zum Theile an ihrer Oberfläche in Pentasulfid verwandelt. Extrahirt man nun mit gelbem Schwefelammonium, so löst sich wohl das Pentasulfid, aber die Antimonsäure bleibt ungelöst neben dem Silbersulfid zurück. Die Extraction mit Schwefelammonium, die in der Regel 2—3 mal wiederholt werden muss, um eine möglichst vollständige Trennung von Silber zu erzielen, ist an und für sich eine missliche Sache. Es häuft sich in dem Filtrat eine solche Masse von Schwefel an, dass diese eine vollständige Auflösung des Sulfids in Salzsäure unmöglich macht. Die Schwefelpartikelchen schmelzen, umgeben das Sulfid und verhindern den Zutritt des Lösungsmittels. Zudem ist diese Trennungsmethode eine zu langwierige.

Am besten bewährte sich als Lösungsmittel ein Gemenge von Weinsteinsäure und Salpetersäure. Man fügt zu der Substanz die 4- bis 5fache Menge Weinsteinsäure, etwas Wasser, bis sich die Säure gelöst hat, schliesslich verdünnte Salpetersäure und erhitzt nun bis sich die

schwarze Farbe des Niederschlages verloren hat. Sollten Antimonflocken in der Flüssigkeit schwimmen, so fügt man noch Weinsteinsäure hinzu. kocht und verdünnt die Flüssigkeit stark. Wenn man noch einige Zeit kocht, so löst sich bei gut geleiteter Operation das Ganze zu einer klaren Flüssigkeit auf. Es muss erwähnt werden, dass für die späteren Operationen ein vollständiges Lösen unbedingt nothwendig ist. Wollte man aus der Lösung das Silber direct mit Salzsäure ausscheiden, so würde man die Erfahrung machen, dass stets eine grössere oder geringere Menge basischen Antimonchlorids mitfällt; verwendet man aber zur Fällung eine Auflösung von Weinsteinsäure in Salzsäure, so fällt das Silber mit nur ganz geringen Antimonquantitäten aus, die füglich vernachlässigt werden können. Man kann an dem Aeusseren des Chlorsilber-Niederschlages mit ziemlicher Gewissheit einen relativ geringen Antimongehalt erkennen. Das Chlorsilber verliert nämlich die Eigenschaft rasch nachzudunkeln, bekommt den bekannten violetten Stich nicht, sondern färbt sich ganz schwach bräunlich nach. Das Chlorsilber wird auf übliche Weise zur Wägung gebracht.

In der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit wird die Antimonbestimmung vorgenommen. Diese kann durch Fällen mit Schwefelwasserstoff geschehen. Den Niederschlag sammelt man auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn zuerst bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser, sodann mit absolutem Alkohol, um das im Filter und im Niederschlage sich befindende Wasser zu verdrängen, schliesslich zur Extraction des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff. Die Waschungen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff sind abwechselnd so lange fortzusetzen, bis aller Schwefel extrahirt ist. Hierbei ist jedoch wohl zu beachten, dass die auf einander folgenden Waschungen nur in der Weise vorgenommen werden dürfen, dass man nicht eher mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, als bis der Alkohol verdunstet ist, sonst geht das Filtrat trübe durch. Man beendet die Auswaschung mit absolutem Alkohol, lässt vorher an der Luft abdunsten, trocknet schliesslich bei 100° und wägt. Soll diese Bestimmung richtige Zahlen liefern, so ist es in erster Linie nothwendig, dass sämmtliches Antimon in Form von antimoniger Säure zugegen sei, da sonst neben dem Trisulfid sich Pentasulfid ausscheidet und das Resultat zu hoch ausfällt. Ferner muss eine von Antimonsäureflocken vollkommen freie Lösung verwendet werden, da der Schwefelwasserstoff jene nicht zu zersetzen vermag. An den einzelnen Antimonsäurepartikelchen bildet

sich eine Kruste von Pentasulfid, die das fernere Eindringen von Schwefelwasserstoff verhindert.

Ich habe bei meinen Versuchen das gewogene Antimontrisulfid zur Controle noch aufgelöst und das Antimon jodometrisch bestimmt. Zu meiner Ueberraschung fand ich aber hierbei so ausserordentliche Differenzen, dass ich dieselben anfänglich gar nicht begreifen konnte. Mohr*) schreibt nämlich zur titrimetrischen Bestimmung des Antimons im Trisulfid folgendes Verfahren vor: »Das ausgewaschene Dreifach-Schwefelantimon zersetzt man in einem offenen Schälchen mit Salzsäure, bis jede Spur von Farbe verschwunden ist, setzt dann tropfenweise Wasser zu ohne eine Fällung von Algarothpulver zu veranlassen, löst in der Flüssigkeit einige Krystalle Seignettesalz, übersättigt mit kohlensaurem Natron und bestimmt das Antimon direct mit $^1/_{10}$ Jodlösung und Stärke«.

Es ist nun einleuchtend, dass, da das Antimontrichlorid in einer Salzsäure-Atmosphäre schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist, bei dem von Mohr angegebenen Verfahren unbrauchbare Zahlen erzielt werden müssen. Und in der That, als die Auflösung des Antimonsulfürs in der Weise vorgenommen wurde, dass das Entweichen von Antimon unmöglich gemacht wurde, bekam ich so gut übereinstimmende Zahlen, wie man diese bei Antimon überhaupt erwarten kann. Zu diesem Behufe wurde der Antimonniederschlag sammt dem Filter in ein Kölbchen gegeben, die Mündung desselben mit einem einmal durchbohrten Stopfen verschlossen und in die Bohrung ein zweimal gebogenes Röhrchen geschoben. Die durch dasselbe entweichenden Dämpfe wurden in eine gekühlte Vorlage (eine in kaltem Wasser stehende Eprouvette) geleitet, in welcher eine Auflösung von Weinsteinsäure in verdünnter Salzsäure sich befand. Man kocht den Inhalt des Kölbchens so lange, bis nicht nur die Substanz gelöst, sondern auch der Schwefelwasserstoff vollkommen verjagt ist. Dieser sammelt sich in der Vorlage an, daher darf die Operation nicht in der Weise unterbrochen werden, dass man den Inhalt der Vorlage in das Kölbchen zurücksteigen lässt, denn da würde sich von neuem Sulfür ausscheiden — sondern man lüftet den Stopfen, spült ihn, wie auch das Ableitungsröhrchen in ein Becherglas ab, giesst auch den Inhalt der Vorlage da hinein, und nachdem man mit Wasser stark verdünnt hat, kocht man den Schwefelwasserstoff

*) Lehrbuch d. chem.-analyt. Titrirmethode von Fr. Mohr, V. Aufl., p. 281.

weg. Nun erst kann man den Inhalt des Kölbchens mit den verdünnten Spülwassern vereinigen. Man bringt das Ganze auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt und verwendet aliquote Theile zur jodometrischen Titration. Dieselbe wird, wie oben angedeutet, bei Gegenwart von Seignettesalz und doppelkohlensaurem Alkali in alkalischer Lösung ausgeführt.

Wie weit die Gewichts- mit der titrimetrischen Antimonbestimmung übereinstimmt, mögen die folgenden Zahlen zeigen.

In dem sogenannten Silberoxydul wurde bestimmt:

gewichtsanalytisch	titrirt
14,68 % Antimon.	14,02 % Antimon.
13,95 « «	13,02 « «

Bessere Uebereinstimmung konnte nicht erzielt werden. Möglich dass das Trisulfid etwas Pentasulfid enthielt, oder aber dass trotz der Vorsichtsmaassregel beim Lösen des Sulfids dennoch etwas Antimon entwich. Wie ausserordentlich aber die Differenzen sind, wenn die oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln nicht eingehalten werden, erhellt aus Folgendem:

In der ca. 14,7 % Antimon enthaltenden Substanz wurden, je nachdem das Schwefelantimon kürzere oder längere Zeit mit Salzsäure gekocht wurde, blos 7,77 %, 8,12 %, 10,73 %, 9,18 %, 11,02 %, 10,14 % und 8,10 % Antimon gefunden.

Eine der wichtigsten Bestimmungen ist die der Sauerstoffmenge im Silberoxydul, da deren Quantität bei der Feststellung der Oxydationsstufe in erster Linie maassgebend ist. Leider ist aber diese Bestimmung mit zu grosser Unsicherheit verbunden und zwar deshalb, weil es ungemein schwer ist, das Präparat so rein darzustellen, dass dasselbe unter dem Mikroskop beobachtet frei ist von einer farblosen krystallisirten Masse, die man in der schwarzen Masse eingestreut vorfindet. In diesen Kryställchen konnte Antimon mit Sicherheit nachgewiesen werden; auch eine Silberreaction erhielt ich, bin aber nicht sicher, ob diese nicht von dem anhaftenden Silberoxydul herrührt. Eben so wenig konnte festgestellt werden, in welcher Oxydationsstufe das Antimon vorhanden ist. Die Krystalle sind nämlich nicht zu isoliren und betragen einen zu geringen Bruchtheil der ganzen Masse. Es ist leicht möglich, dass diese Krystalle das schwer lösliche antimonsaure Natronsalz sind, also immerhin eine unangenehme Beimengung, die jede genaue Sauerstoffbestimmung illusorisch macht.

Man sollte wohl meinen, dass die einfachste Sauerstoffbestimmung die wäre, dass man eine gewogene Quantität des Silberoxyduls durch Erhitzen in metallisches Silber verwandelt und die Gewichtsdifferenz als Sauerstoff in Rechnung bringt. Führt man aber diesen Versuch aus, so wird man sich überzeugen, dass es unmöglich ist, eine Gewichtsconstanz zu erzielen; mit der Zeitdauer und der Temperatur des Erhitzens steigt die Grösse der Gewichtsabnahme. Die Ursache hiervon ist die, dass Antimondämpfe entweichen, die, wenn man das Erhitzen in einem Glasrohr vornimmt, als Beschlag an demselben wahrzunehmen sind.

Da das Silberoxyd erst bei ca. 250° C. seinen Sauerstoff abgibt, musste mit dem Erhitzen wenigstens diese Grenze erreicht werden, hierbei jedoch entweichen schon Antimondämpfe. Um die Sauerstoffbestimmung bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, empfiehlt sich die Reduction im Wasserstoffstrom. Die Reduction beginnt dann schon unter 100° C.*) Der Gewichtsverlust der Substanz einerseits und die Menge des entstandenen Wassers andererseits bilden die sich gegenseitig controlirenden Factoren zur Beurtheilung der Sauerstoffquantität. Es ist jedoch nothwendig, das Erhitzen in vollkommen trockenem und sauerstofffreiem Wasserstoff vorzunehmen. Um dies zu ermöglichen, bekam der Reductionsapparat folgende Einrichtung:

Das aus dem Kipp'schen Entwickler entweichende Gas streicht in üblicher Weise über Kalihydrat, dann durch Schwefelsäure und gelangt in ein sogenanntes Sicherheitsrohr, d. i. eine Röhre von ca. 30 *cm* Länge und 2 *cm* innerer Weite, welche mit rund geschnittenen Drahtnetzscheiben dicht gefüllt ist.**) Durch ein solches Rohr ist das Explodiren in dem Inneren des Apparates vollkommen verhütet. Aus dem Sicherheitsrohre gelangt das Gas der Reihe nach in eine mit Platinasbest gefüllte Röhre, in ein Chlorcalciumrohr und endlich in die eigentliche Reductionsröhre, das ist eine an einem Ende eng ausgezogene Glasröhre von schwer schmelzbarem Glas, in welche das mit der Substanz gefüllte Schiffchen eingeschoben wird. Dem vorderen ausgezogenen Theil der Reductionsröhre schliesst sich ein gewogenes Chlorcalciumrohr und an dieses ein Chlorcalcium-Schutzrohr an. Die Reductionsröhre, sowie das Platinasbestrohr sind so angebracht, dass man mit einer Lampe bequem ein Erhitzen derselben vornehmen kann.

Die Bestimmung wird folgendermaassen ausgeführt: Die Wasser-

*) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorgan. Chemie III. Bd., p. 909.

) Vergl. R. Fresenius, diese Zeitschr. **12, 73.

stoffentwicklung wird in Gang gesetzt, das Gas streicht durch den eben beschriebenen Apparat. Mittlerweile wägt man die wohlgetrocknete Substanz in einem vorher gewogenen Schiffchen ab. Das Schiffchen befindet sich zum Schutze gegen die Feuchtigkeit in einer verschlossenen Glasröhre. Ebenso wägt man das Chlorcalciumrohr ab; fügt es an das Reductionsrohr, schiebt das Schiffchen in das letztere und lässt abermals einige Minuten verstreichen, bis der ganze Apparat sicher mit dem Gase erfüllt ist. Nun führt man eine kleine Flamme unter dem Asbestrohre hin und her, bis dasselbe circa 80—90° C. erreicht hat. Die sich hier bildende geringe Wasserquantität wird von dem Chlorcalciumrohr, welches an dem Asbestrohre angebracht ist, zurückgehalten. Schliesslich erhitzt man das Schiffchen im Reductionsrohre gelinde. Alsbald entweichen Wasserdämpfe, die sich allmählich in das gewogene Chlorcalciumrohr verziehen. Man unterlasse es nicht, während der Reduction von Zeit zu Zeit die Platinasbeströhre ebenfalls zu erwärmen, damit jede Spur von Sauerstoff sofort gebunden werde. Hat in dem Reductionsrohr die Wasserbildung aufgehört, so steigert man die Temperatur ein wenig, aber nicht so hoch, dass sich in dem Rohre ein Sublimat bildet. Ueberhaupt muss die Reduction bei möglichst niedriger Temperatur und möglichst langsam geleitet werden und kann so, wenn man mit dem Erwärmen in einer dem Wasserstoffstrome entgegengesetzten Richtung fortfährt, von Schicht zu Schicht die Reduction verfolgen. Die Substanz wird nämlich heller. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten, löst das vorher gewogene Chlorcalciumrohr ab, verdrängt aus demselben den Wasserstoff mit trockener Luft und wägt schliesslich. Ebenso kann man die reducirte Substanz wägen, deren Gewichtsverlust direct als Sauerstoff, während die Gewichtszunahme des Chlorcaliumrohrs als eine dem vorhanden gewesenen Sauerstoff äquivalente Menge Wasser in Rechnung zu ziehen ist. Beide Werthe müssen bei richtiger Arbeit in der entsprechenden numerischen Beziehung zu einander stehen.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurde die Analyse eines sorgfältig gereinigten Präparates ausgeführt. Die Resultate waren folgende:

Ag = 82,13 %
Sb = 14,35 « (Gewichtsanalytisch als $Sb_2 S_3$ = 14,68 %; titrirt 14,02 %)
Θ = 3,26 « (Gewichtsverlust d. Substanz = 3,24 %; aus dem entstandenen Wasser 3,28 %)

Summa = 99,74 %.

Zu diesen analytischen Daten muss bemerkt werden, dass dieselben sich speciell auf das von mir analysirte Präparat, welches unter den obwaltenden Umständen, wie Concentrationsgrad, Temperatur der Ingredienzien etc., dargestellt wurde. Aendern sich diese Verhältnisse, so hat das Product eine wesentlich abweichende Zusammensetzung. So haben die zu verschiedenen malen dargestellten Präparate einen Silbergehalt von 80,03 %, 86,15 %, 82,53 %, 83,75 %, 80,45 %, 83,15 %, 83,77 %, 87,98 %, 74,70 % gezeigt.

Ebenso sind auch Schwankungen bei dem Antimon. Zum Theile rühren dieselben jedoch von der Unvollkommenheit der Bestimmung her.

Was endlich den Sauerstoffgehalt betrifft, so habe ich in dem angeführten Versuch eine Zahl erhalten, die nahezu der theoretischen Menge entspricht. $Ag_4\Theta$ enthält nämlich 3,57 % Θ. Die betreffende Substanz zeigte zwar unter dem Mikroskop eine fast vollkommene Homogenität; ich wage es dennoch nicht zu behaupten, dass diese Sauerstoffquantität blos an das Silber gebunden war, die Möglichkeit, dass ein Theil desselben an Antimon gebunden war, ist nicht ausgeschlossen. Ich habe bei verschiedenen Präparaten auch thatsächlich andere Sauerstoffmengen gefunden, wodurch meine Vermuthung, dass selbst bei einem homogenen Aussehen der Substanz Oxyde des Antimons in derselben enthalten seien, gerechtfertigt ist. Als Beleg für die ausserordentlichen Schwankungen mögen folgende Zahlenwerthe dienen:

Der Sauerstoff, der durch blosses Erhitzen der Substanz erhalten wurde, jedoch mit der Vorsicht, dass eine Sublimatbildung, also ein Entweichen von Antimon, nicht zugelassen wurde, betrug 1,517 %, 1,760 %, im Mittel 1,638 % Θ. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome nach der oben beschriebenen Weise enthielt dieselbe Substanz:

Θ aus dem Gewichtsverlust der Substanz		Θ aus der entstandenen Wassermenge
3,24 %	. . . .	3,28 %
Hingegen ergaben andere Präparate:		
6,83 %	. . . .	7,08 «
5,50 «	. . . .	5,36 «
4,40 «	. . . .	4,36 «
4,48 «	. . . .	4,14 «

Da aus den direct erhaltenen Zahlenwerthen der Analyse kein sicherer Anhaltspunkt gewonnen werden kann, bleibt nichts anderes übrig, als Mittel und Wege zu suchen, die näheren Bestandtheile in

dem sogenannten Silberoxydul zu eruiren. Soviel jedoch kann man aus der Analyse mit Sicherheit annehmen, dass das Antimon in der vorgefundenen Quantität unmöglich als eine zufällige, das Präparat verunreinigende Beimengung fungirt. Dieses Antimon muss, da man seine Anwesenheit bei dem sorgfältigsten Verfahren nicht vermeiden kann, als ein integrirender Bestandtheil vorhanden sein. Es fragt sich nur, in welcher Form ist es vorhanden, ob als Oxyd, oder als Metall? Dasselbe gilt auch von dem Silber.

Zur Entscheidung dieser Frage dürfte es am richtigsten sein, wenn man den Körper mit reinem, metallischem Quecksilber digerirt. Hierbei lösen sich die als Metalle vorhandenen Substanzen, während die Oxyde intact bleiben.

Das unter Wasser vertheilte Silberoxyd wird durch Quecksilber nicht reducirt. *) Andererseits aber soll das Antimon sich mit dem Quecksilber in der Kälte nicht verbinden, **) und eine Verbindung nur dann stattfinden, wenn geschmolzenes Antimon mit erhitztem Quecksilber in Berührung kommt. Zudem soll dieses Antimonamalgam beim Schütteln mit Wasser seinen Antimongehalt an das Wasser abgeben. Man geräth nach alledem in Verlegenheit, in welcher Weise man die Extraction vornehmen soll, ob das Quecksilber bei Anwesenheit von Wasser oder ohne dasselbe, ob es bei höherer oder gewöhnlicher Temperatur angewendet werden soll. Ich habe aus diesem Grunde die Extraction in zweierlei Weise ausgeführt. Erstens bei Gegenwart von wenig Wasser mit Quecksilber, welches in einer starkwandigen mit wohl eingeschliffenem Stopfen versehenen Flasche geschüttelt und von Zeit zu Zeit in's Wasserbad gestellt wurde, so dass das Gemisch 80—90° C. erreichte. Die Digestionsdauer betrug 12 Stunden. Bei dem zweiten Versuche war kein Wasser angewendet worden und wurde die Digestion bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. In beiden Fällen war eine sichtliche Abnahme der Substanz wahrzunehmen, das Quecksilber hat aus dem sogenannten Silberoxydul beträchtliche Quantitäten aufgenommen. In beiden Fällen war eine Antimonaufnahme zu constatiren, so dass die Vermuthung nahe liegt, dass, wenn auch das Quecksilber für sich das Antimon bei gewöhnlicher Temperatur nicht löst, doch das silberhaltige Quecksilber dieses thut.

*) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie Bd. III., p. 909.
**) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie Bd. III., p. 878.

Zur mechanischen Trennung des Amalgams von dem ungelöst gebliebenen schwarzen Pulver, wurde das Gemisch auf ein trockenes Filter gebracht, in die Spitze desselben eine feine Oeffnung gestochen, durch welche das flüssige Metall zum grossen Theile abfloss. Auf dem Filter jedoch blieb neben dem Pulver noch eine dickbreiige Masse zurück, die leider nicht mehr mit quantitativer Genauigkeit von dem anhaftenden Pulver getrennt werden konnte. Diese breiige Substanz wurde nämlich so gut und so genau es anging, durch Hirschleder gepresst und das Abfliessende mit dem übrigen Quecksilber vereinigt. Beim Verdunsten des Quecksilbers musste nun, falls gediegene Metalle in dem sogenannten Silberoxydul vorhanden sind, ein Rückstand zurückbleiben.

Herr Professor A. Schuller hatte die Freundlichkeit, bei Anwendung seiner selbstthätigen Quecksilber-Luftpumpe*) die Verdunstung im luftleeren Raume durchzuführen und gleichzeitig ein Geissler'sches Rohr einzuschliessen, um bei durchschlagendem elektrischen Funken constatiren zu können, ob bei der Quecksilberverdunstung auch Gase aus der Substanz sich entwickeln. Ausser ganz minimalen Sauerstoffquantitäten konnte kein Entweichen irgend eines Gases constatirt werden.

Durch diese Manipulation kann es gelingen, die in dem Quecksilber gelösten Substanzen am wenigsten verändert, namentlich unoxydirt zu erhalten, und da das Antimon nur bei Zutritt der atmosphärischen Luft erhitzt zum Theile sich oxydirt und verflüchtigt, so war auch der Möglichkeit eines grösseren Antimonverlustes vorgebeugt, wenn auch ganz geringe Antimonmengen in unoxydirtem Zustande unleugbar in dem Vacuum. selbst bei der relativ niedrigen Verdampfungstemperatur, mit den Quecksilberdämpfen übergehen. Interessant ist diese Destillation. An der Oberfläche des Quecksilbers scheidet sich ein tief schwarzes äusserst lockeres und feines Pulver ab, dieses bedeckt wie eine Kappe die Quecksilber-Oberfläche, die Pulverschicht wird immer dicker und wenn schliesslich das Quecksilber fast verdunstet ist, schwindet allmählich die schwarze Farbe und bei vollständiger Verdunstung bleibt ein weisses, prachtvoll glänzendes, rosettartig krystallisirtes Metall zurück. Die beiläufige Menge dieser durch Quecksilber extrahirbaren Masse beträgt 85—86 % der ursprünglichen Substanz. Zur Extraction von 1,8 *g*

---

*) **Wiedemann's** Annal. d. Physik und Chemie 1881 [N. F.] **18,** 528 ff

Silberoxydul wurden 160 *g* Quecksilber verwendet. Die Zusammensetzung des Quecksilber-Extractes ist:

62,36 % Ag
37,64 « Sb (als Rest)
100,00 %.

Mithin haben wir es hier mit einem Gemenge von metallischem Antimon mit Silber oder vielleicht mit Antimonsilber zu thun. Der Körper Ag_3Sb enthält 72,65 % Ag und 27,35 % Sb.

Um nun zu erfahren, was für Substanzen ausser den durch Quecksilber lösbaren Metallen in dem sogenannten Silberoxydul noch vorhanden sind, wurde das Präparat mit ganz verdünnter Schwefelsäure (1:20) einige Zeit bei gelinder Siedehitze digerirt. Hierbei bemerkt man, dass nach kurzer Zeit die schwarze Substanz sich auffallend verändert; die schwarze Farbe schwindet, alsbald schwimmen in der Flüssigkeit zahlreiche glänzende Metallflitterchen, bis schliesslich die ganze Substanz in diese metallisch glänzende schuppige Masse umgewandelt ist. Bei dieser Umwandlung ist nicht die geringste Gasentwicklung zu bemerken. Es muss erwähnt werden, dass die so stark verdünnte Säure wohl kaum das Antimon oder das Silber, sondern sicherlich nur oxydirte Metalle anzugreifen vermag. Der unlösliche Rückstand wurde auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Es zeigte sich, dass derselbe blos 86,49 % der ursprünglich angewandten Substanz betrug; mithin 13,51 % in Lösung gingen. Diese Lösung enthielt ausser ganz geringen Spuren von Antimon blos Silber. Aus dem bisher Gesagten gelangt man zu dem Resultate, dass das vermeintliche Silberoxydul ein Gemenge von

13,51 % Silberoxyd
86,49 « Silber und Antimon sei. (Die beiläufige Bestimmung mittelst der Quecksilberextraction ergab 85—86 % Ag u. Sb.)

Ob das Silberoxyd mit den gediegenen Metallen, etwa mit dem Antimonsilber, eine molekulare Verbindung bildet, oder als ein Gemenge vorhanden ist, kann ich vorläufig nicht entscheiden, obzwar der Umstand, dass, obgleich bei der Bereitung des Präparates Ammoniak in genügender Menge vorhanden war, das Silberoxyd dennoch nicht weggelöst werden konnte, auf einen innigeren Zustand der Bindung schliessen lässt.

Berechnet man die früher mitgetheilten analytischen Daten in der Weise, dass man die gefundene Sauerstoffmenge von 3,26 % als Silber-

oxyd in Rechnung zieht, so gelangt man zu dem unwahrscheinlichen Resultate von

47,28 % Silberoxyd
52,46 « Silber und Antimon.

Der Umstand, dass die Quecksilber-Extraction fast dieselbe Menge für die Gediegenmetalle ergab, welche bei der Behandlung mit ganz verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde, lässt wohl kaum einen Zweifel aufkommen, dass ihre Menge richtig bestimmt ist und dann kann das Silberoxyd nicht mehr als 13,5 % betragen.

Um ein Schema des thatsächlich verlaufenden chemischen Processes geben zu können, ist es nothwendig zu erfahren, in welchem molekularen Verhältnisse sich wohl das Antimonoxyd und das Silbernitrat bei der Bildung des sogenannten Silberoxyduls betheiligen?

Zur Beantwortung dieser Frage liess ich die beiden Agentien in vorher genau gewogenen Quantitäten auf einander einwirken. Die Lösung sammt dem darin suspendirten Niederschlage wurde auf ein bestimmtes Gewicht gebracht, wohl gemischt, filtrirt und aliquote Theile des Filtrats zur Silber- und Antimonbestimmung verwendet. Bei der Berechnung der gefundenen Werthe auf das Ganze begeht man allerdings den Fehler, dass man supponirt, die Gesammtflüssigkeit sei eine homogene Lösung und sieht von dem vorhandenen Niederschlage, dessen höherem specifischem Gewichte, dessen höherem Silber- und Antimongehalte ganz ab. Wenn man aber die Flüssigkeit von vornherein sehr stark verdünnt, so wird dieser Fehler immer kleiner und kann bei der Entscheidung der Frage, ob m oder m + 1 Moleküle des einen oder anderen Ingredienzes bei der Reaction sich betheiligen, keine erhebliche Unsicherheit veranlassen.

Die Bestimmung und Trennung des Silbers vom Antimon wurde in diesem Filtrate in der Eingangs erwähnten Methode, bei reichlicher Anwendung von Weinsteinsäure vollzogen. Bezüglich des Antimons jedoch wäre Folgendes zu erwähnen: Wenn man die alkalische Mutterlauge, aus welcher das sogenannte Silberoxydul sich ausschied, auf Antimon prüft und namentlich zu eruiren versucht, in welcher Oxydationsstufe wohl dasselbe vorhanden ist, so wird man mittelst der Bunsen'schen Reaction finden, dass das Antimon hier in Form von Antimonsäure figurirt. Setzt man nämlich zu der Lösung jodsäurefreies Jodkalium und mit Harnstoff gereinigte (von salpetrigsauren Dämpfen freie) verdünnte Schwefelsäure, so gewahrt man neben dem sich mit gelber Farbe

ausscheidenden Jodsilber noch eine reichliche Jodausscheidung, die Flüssigkeit wird intensiv rothbraun gefärbt.

Diese Antimonsäure wird aber bei der Procedur der Silberausscheidung vollständig zu Oxyd reducirt. Kocht man nämlich Antimonsäure mit verdünnter Salzsäure bei Gegenwart von Weinsteinsäure (wie dies bei der Silberausscheidung und Trennung geschieht) so hat diese Flüssigkeit die Eigenschaft verloren, aus Jodkalium Jod auszuscheiden; diese Lösung besitzt vielmehr, nach Abstumpfung der freien Säure und bei Gegenwart von überschüssigem doppelkohlensaurem Natron die Eigenschaft, Jodlösung zu entfärben, also ein Beweis, dass die ursprünglich vorhanden gewesene Antimonsäure in Antimonoxyd umgewandelt wurde. Es sei hier erwähnt, dass sämmtliche jodometrischen Bestimmungen, sowie Feststellung der Jodtiter etc. nach der bereits seit Jahren bei uns eingebürgerten und bewährten Than-Bunsen'schen Methode*), mit Zugrundelegung von doppelt jodsaurem Kali ausgeführt wurden.

Von den vielen Versuchen, die ich angestellt habe, mögen hier einige Platz finden.

Ursprünglich angewendete Mengen	Hiervon gingen in's Filtrat über	Mithin verblieben im Niederschlage	Bei der Reaction betheiligen sich daher		
			in Grammen	in Atomen	
Sb 0,122 *g* Ag 1,080 „	0,0443 *g* 0,810 „	0,0777 *g* 0,270 „	0,122 *g* 0,27 „	1 2,5	1 Sb : 2,5 Ag.
Sb 0,122 *g* Ag 1,080 „	— 0,8067 *g*	— 0,2733 *g*	0,122 *g* 0,2733 „	1 2,52	1 Sb : 2,52 Ag.
Sb 0,0456 *g* Ag 0,54 „	— 0,4169 *g*	— 0,1231 *g*	0,0456 *g* 0,1231 „	1 3,05	1 Sb : 3,05 Ag.
Sb 9,692 *g* Ag 11,394 „	7,702 *g* 5,939 „	1,990 *g* 5,455 „	9,692 *g* 5,455 „	7,9 5,0	8 Sb : 5 Ag.

Es bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung, dass, da das im Filtrate vorhandene Antimon als Antimonsäure zugegen ist, man die ganze ursprünglich angewendete Antimonquantität, als bei der Reaction theilnehmend in Betracht zu ziehen hat.

*) Diese Zeitschrift **16**, 477.

Diese Versuche zeigen zur Genüge, dass bei der Bildung des sogenannten Silberoxyduls kein bestimmtes stöchiometrisches Verhältniss zwischen den auf einander wirkenden Agentien obwaltet, was gar nicht auffallend erscheinen kann, wenn man bedenkt, dass die Producte der Reaction so ausserordentliche Schwankungen in ihrer Zusammensetzung zeigen. Kennen wir indessen die Reactionsproducte und sind uns ihre fundamentalen Eigenschaften bekannt, so können wir wohl einen schematischen Ausdruck für die Reaction geben, ohne hierbei auch auf den quantitativen Verlauf der Reaction Schlussfolgerungen ziehen zu wollen.

Offenbar spielen bei dieser Reaction die Eigenschaft des Silberoxyds, seinen Sauerstoffgehalt verhältnissmässig leicht abzugeben, sowie das Bestreben der antimonigen Säure sich in alkalischer Lösung zu Antimonsäure zu oxydiren, die Hauptrolle Das Silberoxyd leitet die Oxydation ein, diese setzt sich sodann mit solcher Energie fort, dass ein Theil des Antimonoxyds sich selbst reducirt, um auf Kosten des eigenen Sauerstoffs in Antimonsäure überzugehen.

Ich stelle mir nämlich den Verlauf des Processes in einzelne Phasen getheilt vor und zwar:

I. Das Silbernitrat gelangt in die alkalische Flüssigkeit, da scheidet sich im ersten Momente Silberoxyd aus.

$$2\,AgN\Theta_3 + 2\,K\Theta H = Ag_2\Theta + 2\,KN\Theta_3 + H_2\Theta.$$

II. Das Antimonoxyd verwandelt sich in der alkalischen Lösung theils auf Kosten des Silberoxyds, theils mittelst seines eigenen Sauerstoffes in Antimonsäure, wobei ein Theil des Antimonoxyds zu Antimonmetall reducirt wird.*)

$$6\,Sb\Theta_2K + \Theta = Sb_2 + 4\,Sb\Theta_3K + K_2\Theta.$$

Der Process in seiner Gesammtheit wäre also:

$$2AgN\Theta_3 + 6Sb\Theta_2K + 2K\Theta H = Ag_2 + Sb_2 + 4Sb\Theta_3K + 2KN\Theta_3 + 2K\Theta H.$$

Bei dieser Auffassung ist es zwar nicht gut einzusehen, warum bei der Einwirkung der einzelnen Ingredienzien auf einander kein stöchiometrisches Verhältniss zu constatiren ist. Der Umstand aber, dass in dem sogenannten Silberoxydul auch noch Silberoxyd vorhanden ist, dass ferner neben dem Silberoxyd noch ein weit silberreicheres Gemenge (oder Verbindung?) vorhanden ist, als der Formel Ag_2Sb_2 entspricht, (weiter oben wurden 62,36 % Ag gefunden) lässt mit ziemlicher Sicher-

*) Ein ähnlicher Fall wie die erste Reactionsphase beim Schmelzen von chlorsaurem Kali $4\,KCl\Theta_3 = KCl + 3\,KCl\Theta_4$.

heit annehmen, dass hier noch intermediäre Processe stattfinden und zwar:

1) wird ein Theil des in I. gebildeten Silberoxyds nicht reducirt, sondern fällt unverändert nieder,
2) wird unzweifelhaft ein Theil des Antimonoxyds nur auf Kosten des Silberoxyds, also ohne Selbstreduction, zu Antimonsäure oxydirt, wobei Silber in weit grösserer Menge reducirt wird, wie in Process II, nämlich:

$$Sb\Theta_2K + Ag_2\Theta = Sb\Theta_3K + Ag_2.$$

Je nach dem Umfange, in welchem sich diese beiden intermediären Processe neben dem Hauptprocesse betheiligen, müssen die Producte der Reaction verschieden ausfallen, muss das Verhältniss der Einwirkung ein verschiedenes sein.

Es bleibt immer eine auffallende Erscheinung, dass, obgleich bei der Bereitung des sogenannten Silberoxyduls Ammoniak vorhanden ist, dennoch Silberoxyd sich ausscheiden kann. Dass aber das Silberoxyd thatsächlich als solches vorhanden sein muss und zur Entwicklung des Processes unumgänglich nothwendig ist, erhellt aus Folgendem: Setzt man nämlich der alkalischen Antimonoxydlösung nicht Silbernitrat, sondern eine ammoniakalische Lösung von Silberoxyd (Silberoxydammoniak) zu, so scheidet sich kein schwarzer Niederschlag aus, die Flüssigkeit bleibt anfangs klar und nur mit der Zeit, d. h. wenn die alkalische Lösung das Ammoniak allmählich verliert, sich also Oxyd ausscheiden kann — nur dann bildet sich auch allmählich der schwarze Niederschlag.

Aus den bisherigen Erörterungen geht hervor, dass der in unserem Präparate als Silberoxydul $Ag_4\Theta$ figurirende Körper nichts weniger als das, sondern ein variables Gemenge von metallischem Silber, metallischem Antimon und Silberoxyd ist; dass daher die bisher supponirte Reaction nach dem Schema

$$4\,AgN\Theta_3 + Sb\Theta_2K + 4\,K\Theta H = Sb\Theta_3K + Ag_4\Theta + 4\,KN\Theta_3 + 2\,H_2\Theta$$

jeder Begründung entbehrt und dafür die oben entwickelten Processe zu gelten haben. Ob hier das Silberoxyd als blosser Gemengtheil oder als molekulares Glied, ob ferner das Antimon mit dem Silber in Form einer chemischen Verbindung vorhanden ist, kann ich vorläufig nicht mit Bestimmtheit sagen. Die diesbezüglichen Arbeiten sind im Zuge und ich behalte mir vor, über die einschlägigen Versuche demnächst zu referiren.

Es erübrigt nun noch, wie schon eingangs bemerkt, dass alle Reactionen der Reihe nach durchgenommen werden, bei denen das soge-

nannte Silberoxydul entsteht. Die Veröffentlichung der einschlägigen Resultate möge einer künftigen Gelegenheit vorbehalten bleiben.

Ich erfülle schliesslich eine angenehme Pflicht, indem ich den Herren Professoren Dr. Wartha und Alois Schuller für ihre freundliche Unterstützung meinen besten Dank ausspreche.

Budapest, im Juni 1881.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der agriculturchemischen Versuchsstation Karlsruhe.

Beiträge zur Weinanalyse.

Von

Dr. J. Nessler und Dr. M. Barth.

1. Ueber Extractbestimmung im Wein.

Die gegenwärtig üblichen Methoden der Extractbestimmung in Weinen weichen nicht nur in nebensächlichen Aeusserlichkeiten von einander ab, sondern sind auch, so zu sagen principiell verschieden, je nachdem man unter Extract nur die absolut nicht unzersetzt flüchtigen Bestandtheile des Weines versteht, oder den Wein abzüglich des Wassers, des Weingeistes und der flüchtigen Säure. Der ersteren Ansicht folgend, wird man besonders darauf Werth legen müssen, das Glycerin vollkommen zu verflüchtigen, ohne doch durch zu hohe Temperatur die nicht flüchtigen Weinbestandtheile theilweise zu zersetzen. Extractbestimmungen dieser Art werden meist mit nur geringen Quantitäten Wein (5 oder 10 *cc*) vorgenommen und so ausgeführt, dass man den Wein auf dem Wasserbade erhitzt, so lange man noch Wasser entweichen sieht und dann das Trocknen im Luftbade bei 110^{0} oder, was noch zweckmässiger ist, unter der Luftpumpe im möglichst luftleeren Raume bis zur Gewichtsconstanz fortsetzt.

Die andere Art der Extractbestimmung wird darauf ein besonderes Augenmerk zu richten haben, das Glycerin **möglichst** vollständig im Extract zu erhalten, und zwar wird dies geschehen können, entweder indem man das Steigen der Temperatur über 100^{0} gänzlich vermeidet, oder dem Wein Zusätze gibt, welche auch bei einer Temperatur von 110 bis 115^{0} das Glycerin verhindern, sich zu verflüchtigen.

Wir wenden aus weiter unten erläuterten Gründen für die Weinextractbestimmungen ein dreistündiges Trocknen des auf dem Wasserbade von 50 *cc* bis zur Syrupconsistenz eingeengten Weines bei 100° C. oder richtiger der Siedepunktstemperatur des Wassers an. Um diese Temperatur genau einhalten zu können, bedienen wir uns als Trockenapparat eines Kupferblechkastens mit doppelter Wandung, nach Art der Paraffintrockenkasten eingerichtet; in dem Raum zwischen der inneren und äusseren Wand des Kastens befindet sich siedendes Wasser, und dieser Raum muss so bemessen sein, dass das Wasser darin 4 Stunden lebhaft kochen kann, ohne aufgebraucht zu werden.

Um zu ermitteln, ob bei diesem Verfahren der Zutritt der Luft einen wesentlichen Einfluss auf die Gewichtsmenge des Weinextractes ausübt, wurden zwei Parallelversuche in folgender Art ausgeführt:

Je 25 *cc* badischer Weisswein wurden in geeigneten Platinschiffchen in Glasrohre gebracht, welche in der Weise in den Kasten mit doppelter Wandung eingelegt werden konnten, dass ihre Enden an den für diesen Zweck durchbohrten Seitenwänden des Kastens herausragten, während die Schiffchen sich ganz im Innern des Kastens befanden; durch geeignete Schlauchverbindungen wurde nun über das eine der Schiffchen ein Strom von Leuchtgas, über das andere mittelst eines Wasserstrahlaspirators ein Strom von atmosphärischer Luft geleitet, beide durch Chlorcalcium und eine dünne Schicht Schwefelsäure getrocknet; die Schwefelsäure diente unter anderem auch dazu, um nach der Geschwindigkeit des Durchtretens der Gasblasen den Strom in beiden Versuchen gleich stark machen zu können. Das durchgeströmte Leuchtgas wurde zur Erhitzung des Trockenkastens verwendet; um aber beim gänzlichen Verlöschen der Flamme, welche wegen des Durchtretens des Gases durch die Schwefelsäure in getrennten Blasen oft sehr stark flackerte, die Erhitzung des Wasserbades nicht zu unterbrechen, war neben dieser Flamme eine zweite, ruhig brennende so angebracht, dass sich die erstere daran stets wieder entzünden konnte. Ein Thermometer, welches durch eine obere Oeffnung in den Kasten einzuführen war, gab, sobald das Wasser zwischen den Wandungen lebhaft kochte, als Temperatur im inneren Raume des Kastens 100° C. an.

Wägungen der Extracte wurden nach 8- und 10stündigem Erhitzen angestellt und ergaben:

	nach 8 Std.	nach 10 Std.
im Leuchtgasstrom	1,84 %	1,80 %
im Luftstrom	1,90 «	1,86 «

Der Unterschied zwischen den Resultaten beider Bestimmungen, welche für das Trocknen im Luftstrom etwas höher ausfallen, rührt allerdings wahrscheinlich daher, dass ein Theil der Extractivstoffe Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, allein dieser Unterschied ist nicht so bedeutend, dass man sagen müsste, der Extract erleide beim Trocknen unter Luftzutritt wesentlich grössere quantitative Veränderungen als beim Trocknen im Leuchtgasstrom.

Dampft man nun den Wein in der offenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz ein, so braucht derselbe in dem beschriebenen Trockenkasten nur 3 Stunden erhitzt zu werden, um bei weiterem Stehen zwischen je zwei Wägungen nur noch solche Differenzen zu geben, wie sie durch die Flüchtigkeit des Glycerins allein bedingt werden.

Ueber diese Flüchtigkeit des Glycerins sind folgende Versuche angestellt worden:

500 *mg* eines 90 procentigen Glycerins (= 450 *mg* Reinglycerin) wurden zu 50 *cc* Flüssigkeit mit destillirtem Wasser, welches 10 % Weingeist enthielt, verdünnt, auf dem Wasserbade zur mässigen Syrupdicke eingedampft (Zeiterforderniss etwa 1 Stunde), sodann in dem beschriebenen Trockenkasten getrocknet: Gewicht des Rückstandes nach dreistündigem Trocknen 385 *mg*, nach 6 Stunden 368 *mg*, nach 9 Stunden 352 *mg*; Verlust an Glycerin vom Anfang der 4. bis Ende der 6. Stunde 17 *mg*, folglich Gehalt des Rückstandes an Reinglycerin nach Beendigung des Eindampfens auf dem Wasserbade 385 + 17 = 402 *mg*; Verlust an Glycerin während des Eindampfens 48 *mg* = 10,66 % des angewendeten Reinglycerins; die Flüchtigkeit des Glycerins mit Wasserdämpfen beträgt also etwa 10 % der vorhandenen Menge; die Flüchtigkeit des Glycerins für sich beim Trocknen, wie aus oben angeführten Zahlendaten ersichtlich, im Mittel etwa 4,6 % (4,9 und 4,4 %); mit diesen Zahlen fast vollständig übereinstimmende Werthe wurden auch beim Trocknen von mit Glycerin versetzten Weinextracten erhalten. Enthält also ein Wein 1 % Glycerin, so verliert er während des Eindampfens und Trocknens durch die Flüchtigkeit des Glycerins etwa 0,14 %; mit der Abnahme des Glyceringehalts verringert sich dieser Verlust und beträgt z. B. bei ganz geringen Weinen, welche bei 5 bis 6 % Weingeist vielleicht nur 0,4 % Glycerin enthalten, nur etwa 0,05 %.

Trocknet man dagegen den Extract bei 110°, so verflüchtigen sich auch während des Trocknens für sich allein, wie eine ganze Anzahl angestellter Versuche ergeben haben, in 3 Stunden im Mittel 10 % des

vorhandenen Glycerins, so dass dann der Gesammtverlust am Ende des Trocknens nicht unerheblich grösser wird, als beim Trocknen bei 100°.

Die Veränderung der übrigen Extractbestandtheile durch das Trocknen bei 100° ist verhältnissmässig gering; sie wurde an der nicht flüchtigen Säure geprüft.

50 *cc* eines Weines mit 0,47 Gesammtsäure wurden zur Syrupdicke eingedampft, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade weiter erhitzt und in dem so erhaltenen Rückstand die nichtflüchtige Säure bestimmt; so wurden 0,36 % gefunden; der bei 100° 3 Stunden getrocknete Extract desselben Weines zeigte bei der Titration noch 0,28 %, der bei 110° getrocknete noch 0,22 %, der bei 120° getrocknete noch 0,11 % nicht flüchtige Säure.

Vor einiger Zeit hat Grete*) den Vorschlag gemacht, um dieser Zersetzung der nichtflüchtigen Bestandtheile des Extracts beim Trocknen vorzubeugen und insbesondere um die Flüchtigkeit des Glycerins vollständig aufzuheben, den Wein mit einer gemessenen Menge titrirten Barytwassers einzudampfen.

Gegen das Verfahren liessen sich a priori zwei Bedenken geltend machen, deren Berechtigung oder Nichtberechtigung geprüft werden musste. Einmal fragte es sich: wird das Glycerin, ein so indifferenter Körper, durch Aetzbaryt wirklich in der Art chemisch gebunden, dass es bei 110° gar nicht mehr flüchtig ist? und ferner, im Falle dass diese Frage bejaht werden kann, ist die durchschnittlich in Weinen vorhandene Menge Extract genügend, um allen in 10 bis 15 *cc* Barytwasser von gewöhnlicher Stärke vorhandenen Baryt chemisch zu binden, so dass in dem Trockenrückstand kein Barythydrat vorhanden ist? Bliebe nämlich theilweise Barythydrat im Rückstande, so würde dessen Menge bei Zusatz derselben Quantität Barytwasser zu je 10 *cc* verschiedener Weine mit zunehmender Extractmenge geringer, mit abnehmender Extractmenge erheblicher werden; da man aber nach Grete sämmtlichen Baryt, mit Ausnahme des zu kohlensaurem Salz gewordenen, als BaO in Abzug bringt, so würde man bald eine grössere, bald eine kleinere Menge Wasser in den Extract hineinrechnen. Zur Erledigung der ersteren Frage wurde der Extract in einem 1876er Elsässer Weisswein zweimal bestimmt, das zweite mal unter Zusatz von 0,55 % rein weissen käuflichen 90 procentigen Glycerins (= 0,5 % Reinglycerin).

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 1171. — Diese Zeitschrift **20**, 75, 458.

Dabei wurden folgende Zahlen erhalten: (Titer des Barytwassers: 36,6 *cc* sättigten 10 *cc* Normalschwefelsäure, es war somit $\frac{1}{3,66}$ oder 0,2733 normal).

Der Wein verbraucht zur Neutralisation der freien Säure auf 10 *cc* 2.6 *cc* Barytwasser, entsprechend 0,533 % freier Säure:

10 *cc* Wein + 15 *cc* Barytwasser lieferten Gesammtrückstand	519,0 *mg*
2.6 *cc* Barytwasser zur Neutralisation entsprechen (Ba minus H_2)	48,0 «
2.65 *cc* zur Rücktitration verbrauchte Normalschwefelsäure entsprechen (Ba O)	202,7 «
0,74 *cc* Normalschwefelsäure, die nach Berechnung zur Rücktitration des von der Säure des Weines nicht neutralisirten Barytwassers zu wenig verbraucht worden sind, entsprechen (Ba CO_3)	72,9 «
Gesammtzusätze .	323,6 *mg*

folgl. Extract 195,4 *mg* = 1,954 %.

Bestimmung des Extracts nach Zusatz von 0,5 % Reinglycerin:

10 *cc* Wein + 15 *cc* Barytwasser lieferten Gesammtrückstand	570,0 *mg*
2.6 *cc* Barytwasser zur Neutralisation entsprechen (Ba minus H_2)	48,0 «
2,55 *cc* Normalschwefelsäure zur Rücktitration (Ba O) . .	195,0 «
0,84 *cc* zu wenig verbrauchte Normalschwefelsäure (Ba CO_3)	82,7 «
Gesammtzusätze .	325,7 *mg*

folgl. Extract 244,3 *mg* = 2,443 %.
Wiedergefundenes Glycerin 0,489 %.

Die wiedergefundene Menge Glycerin entspricht fast ganz der zugesetzten Menge; die erstere der beiden aufgeworfenen Fragen ist also zu bejahen.

Zur Lösung der zweiten Frage wurde derselbe Wein noch einmal mit nur 10 *cc* Barytwasser eingedampft; ist die darin enthaltene Menge Baryt schon genügend oder mehr als genügend, um allen Extract chemisch zu binden, so muss im ersten Versuch der Extract einen Mehrgehalt von Hydratwasser zeigen und zwar entsprechend 5 *cc* Barytwasser = 12,3 *mg* Hydratwasser; demnach wäre bei dem folgenden Versuch ein Resultat von 1,83 % Extract zu erwarten.

10 *cc* Wein + 10 *cc* Barytwasser gaben Gesammtrückstand	411,00 *mg*
2.6 *cc* Barytwasser zur Neutralisation (Ba minus H_2) . .	48,00 «
1.5 *cc* Normalschwefelsäure zur Rücktitration (Ba O) . .	114,70 «
0.52 *cc* zu wenig verbrauchte Normalschwefelsäure (Ba CO_3)	51,22 «
Gesammtzusätze .	213,92 *mg*

Extract 197,08 *mg* = 1,97 %.

Dies Resultat stimmt so gut wie vollständig mit dem des ersten Versuchs überein; es wird also bei Anwendung von 10 *cc* Barytwasser von der angegebenen Stärke sicher aller Baryt chemisch gebunden und bei Weinen, welche nicht sehr arm an Extract sind, ist dies auch bei Zusatz von 15 *cc* Barytwasser der Fall. Das Trocknen geschah in allen Fällen bei 110 bis 115° C. 8 Stunden lang, wobei in Intervallen von 2 zu 2 Stunden gewogen wurde; die grösste beobachtete Differenz zwischen der ersten und vierten Wägung desselben Extracts betrug 4 *mg*. Die geringen Mengen in Wasser löslicher Verunreinigungen des Barytwassers wurden besonders bestimmt und vom gefundenen Gesammtrückstand in Abzug gebracht.

Der Wein enthält 0,45 % Glycerin. Berechnet man unter Benutzung der oben erwähnten Flüchtigkeitsdaten, wie viel Extract man durch Eindampfen des Weines für sich und dreistündiges Trocknen bei 100° erhalten müsste, so ergibt sich 1,95 — (0,045 + 0,0191) = 1,885 %; in Wirklichkeit gefunden 1,87 %.

Man ist also nach der Grete'schen Methode in der That das Glycerin in einer ziemlich vollkommenen Weise zu binden im Stande; die theilweise Zersetzung der stickstoffhaltigen organischen Extractsubstanz, wie sie sich durch einen auffallenden Geruch des mit Baryt erhitzten Extracts nach Trimethylamin kund gibt, scheint von nicht wesentlichem Einfluss auf die Veränderung der Gewichtsmenge des Extracts zu sein; die Säure des Weines ist jedenfalls in Form des Barytsalzes mehr widerstandsfähig gegen Zersetzung durch hohe Temperatur, als im freien Zustande. Dennoch hat auch diese Methode, in der Praxis angewendet, ihre Mängel: Zunächst kann nach ihr derselbe Wein dadurch an Extract erheblich reicher werden, dass er einen Essigstich bekommt, weil alle Essigsäure, die sich ja aus dem Weingeist des Weines erzeugt und nicht aus seinen Extractivstoffen, in dieser Extractbestimmung mitgewogen wird; dann aber wird derjenige Fälscher, der einem mit Wasser und Weingeist oder mit Rohrzuckerwasser (vor der Gährung) lang gezogenen Wein Glycerin zusetzt, um den Mangel an Extract, der durch jene Manipulationen im Weine entsteht, zu verdecken, seinen Zweck vollständig erreichen; denn der Sachverständige, welcher den Wein zu untersuchen hat, findet in demselben nun so viel Extract, wie er für einen Naturwein in Anspruch nimmt und in seiner äusseren Beschaffenheit unterscheidet sich der barythaltige Extract von 10 *cc* eines mit Glycerin versetzten gestreckten Weines durch nichts

von dem eines Naturweins. Der wissenschaftliche Zweck, in essigstichfreien Weinen einen möglichst genauen Werth für die absolute Summe aller vorhandenen Extractivstoffe zu erhalten, wird durch das Grete'sche Verfahren gut erreicht, in der Praxis würde dieses sich ohne gleichzeitige Essigsäure- und Glycerinbestimmung in vielen Fällen nicht bewähren. Für die Glycerinbestimmung selbst aber scheint das Verfahren zweckmässig verwerthbar zu sein; bestimmt man nämlich a) den Extract eines Weines nach Grete und b) durch Eindampfen von 5 oder 10 *cc* auf dem Wasserbade und Trocknen unter der Luftpumpe bis zur Gewichtsconstanz, so ist die Differenz zwischen beiden Werthen annähernd gleich der Summe von Glycerin und flüchtiger Säure, und durch Bestimmung der letzteren findet man vielleicht einen brauchbaren Werth für das im Weine enthaltene Glycerin.

Rein praktische Gründe sind es auch, welche das zuletzt erwähnte Verfahren (b) der Extractbestimmung als für die Begutachtung eines Weines nicht empfehlenswerth erscheinen lassen.

Legt man nämlich den auf diese Weise erhaltenen glycerinfreien Extract der Begutachtung zu Grunde, wobei man natürlich von ganz anderen, niedrigeren Normalzahlen ausgehen muss, als bei den nach den oben beschriebenen Verfahren erzielten Extracten, so unterscheidet sich ein nur mit Wasser und Weingeist oder Zuckerwasser verdünnter Wein in nichts von einem solchen Wein, den man erst in derselben Weise gestreckt, dann aber, weil er sonst zu spitz, zu dünn schmeckt durch Zusatz von Glycerin wieder mehr vollmundig gemacht hat; beide werden zu geringe Extractwerthe ergeben, ein Wein aber, welcher ohne gestreckt zu sein, Glycerinzusatz erhalten hat, wie dies beim sogenannten Scheelisiren besonders bei Weinen geschieht, welche als hochfein gehen sollen, wird sich wiederum durch nichts von einem Naturwein unterscheiden.

Ein Unterschied zwischen zwei solchen Weinextracten ist aber bei der oben vorgeschlagenen Extractbestimmungsmethode qualitativ und quantitativ vorhanden.

Der bei weitem grösste Theil des im Wein vorhandenen Glycerins bleibt, wie oben bewiesen, im Extract erhalten und bewirkt, dass Weine mit irgend erheblichem Glycerinzusatz noch nach 3stündigem Trocknen einen weichen, schmierig-klebrigen Extract geben, während der Extract der Naturweine hart und meist voluminös blasig oder doch höchstens, bei starkem durch Gährung erzieltem Alkoholgehalt, mit welchem der normale Glyceringehalt steigt, etwas hartteigig plastisch ist.

Die Methode ist ausserordentlich einfach auszuführen und gibt, bei demselben Wein mehrfach und von verschiedenen Chemikern angewandt, bei einigermaassen genauem Innehalten der Zeitdauer des Trocknens (die Temperatur regulirt sich von selbst) stets übereinstimmende oder doch mindestens solche Resultate, welche erst in der zweiten Decimale des Extractwerths und dort um kaum mehr als zwei Einheiten differiren.

Hager*) hat eine Tabelle zusammengestellt, mit Hülfe deren man den Gehalt der Weine an Extract aus dem specifischen Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit erfährt. Bei fast allen völlig normalen Weinen stimmt nun die Menge des nach obiger Methode gefundenen Extractes bis auf wenige hundertstel Procente mit der nach der Hager'schen Tabelle ermittelten überein.**) Enthält der Wein noch unvergohrenen Zucker oder unvergährbare Kartoffelzuckerbestandtheile, so wird für gewöhnlich der berechnete Extract etwas höher als der gefundene ausfallen, enthält der Wein dagegen abnorme Mengen Glycerin, so wird, wie nach den specifischen Gewichtsverhältnissen der betreffenden Substanzen leicht einzusehen ist, der berechnete Extract erheblich geringer sein, als der in Wirklichkeit gefundene. Daher ist es stets vortheilhaft, den nach der Hager'schen Tabelle aus dem specifischen Gewicht des Weines und dem Weingeist, oder aus dem specifischen Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit berechneten mit dem auf die vorgeschlagene Weise gefundenen Extract der Menge nach zu vergleichen.

Erspart nun auch die beschriebene Art der Extractbestimmung bei Weinen, die nach ihr als des Glycerinzusatzes verdächtig erscheinen, die Glycerinbestimmung selbst für die Abgabe eines bestimmten Gutachtens nicht, so lässt sie doch unmittelbar die bei weitem grösste Zahl derjenigen Weine erkennen, welche Glycerinzusatz nicht erhalten haben, oder bei denen wenigstens ein solcher Zusatz nicht behauptet werden kann.

Diese Vorzüge der Methode haben uns veranlasst, mehrere hundert Extractbestimmungen in zweifellos echten Weinen verschiedenster Jahrgänge und verschiedenster Gegenden vorzunehmen, deren statistische Aufzeichnung später an anderem Orte veröffentlicht werden wird.

Wir geben nachstehend die Schlussfolgerungen an, zu denen die

*) Diese Zeitschrift **17**, 502.

**) Man kann das spec. Gew. der entgeisteten Flüssigkeit auch in der Weise berechnen, dass man zu dem spec. Gew. des Weines die Ziffer addirt, um welche die im Wein vorhandene Alkoholmenge für sich dasselbe vermindert.

Resultate dieser Bestimmungen führen, bemerken aber vorher, dass die absolute Menge des in reinen Naturweinen enthaltenen Extractes innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken kann; von wesentlichem Einfluss darauf sind u. a. Bodenverhältnisse der Gegend, in welcher der Wein gewachsen ist, Lage des betreffenden Rebberges, Witterung, Reifegrad der Trauben, Verlauf der Gährung und in so fern die Behandlung des Weines, als derselbe durch Fehler in der Behandlung zuweilen krankhafte Erscheinungen zeigt, welche seine Zusammensetzung erheblich ändern können, ohne dass ihm fremde Zusätze gegeben worden sind; hat z. B. ein Wein, weil beim Stehen im Fass von der Oberfläche die Luft nicht genügend abgehalten ist, eine starke Decke von Kuhnen (Kahmpilz) angesetzt, so verzehren diese Gebilde nicht nur einen Theil seines Weingeistes, sondern auch seines Extractes; ebenso verliert ein Wein beim sogenannten »Fuchsigwerden« durch Ausscheidung brauner fester Flocken, ferner dadurch, dass er während längerer Zeit grosser Kälte ausgesetzt war, endlich durch vielfaches Schönen, sei es mit Hausenblase, sei es mit anderen Mitteln, an Extract.

In den nachfolgenden Zahlenangaben sind die untersten Grenzen der von uns bei normalen Naturweinen nach der beschriebenen Bestimmungsmethode erhaltenen Extractwerthe bezeichnet; diese Zahlen stellen es also dem Sachverständigen immerhin frei, nach seinen Erfahrungen für Naturweine bestimmter Jahrgänge und bestimmter Gegenden höhere oder niedrigere Extractwerthe, als die von uns angegebenen Minima zu fordern. *)

Die in reinen, ausgegohrenen Naturweinen vorhandene Extractmenge steht in gewissem Verhältniss zu der vorhandenen Säure; sie beträgt nach Abzug der freien Säure des Weines bei keinem der von uns untersuchten echten Weine weniger als 10 $^0/_{00}$. Es kann nun zwar vorkommen, dass ein echter Wein einmal etwas weniger als 10 $^0/_{00}$ säurefreien Extract enthält; bestimmt man aber in solchem Falle die nicht flüchtige Säure, so ergibt sich nach Abzug dieser fixen Säure**) vom Gesammtextract des Weines immer noch ein Rest von mindestens 11 $^0/_{00}$.

*) Anderweitige Angaben über Minima des Extractgehalts von Naturweinen sind mit den hier folgenden aus bereits eingangs erläuterten Gründen nicht vergleichbar.

**) Die Bestimmung der fixen Säure geschieht hierbei mit genügender Genauigkeit durch Eindampfen von 20 cc Wein zur Syrupconsistenz, etwa $^1/_2$ bis 1stündiges weiteres Erhitzen auf dem Wasserbade, nachheriges Aufnehmen mit heissem Wasser und Titriren nach dem Erkalten.

Man wird aber einen höheren Extract als 10 ‰ abzüglich der Gesammtsäure verlangen:

1) bei Weinen, welche noch viel unvergohrenen Zucker enthalten, aus irgend einem Grunde aber nicht weiter gähren; die ausgegohrenen nicht süssen Weine enthalten meist noch geringe Mengen Zucker; dieselben schwanken für gewöhnlich zwischen 0,1 und 1 ‰; um so viel also die im Weine mit Hülfe von Fehling'scher Lösung (unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln) ermittelte Menge Zucker 1 ‰ übertrifft, um so viel wird man mehr als 10 ‰ säurefreies Extract als zulässiges Minimum für Naturweine beanspruchen müssen;
2) bei Weinen bestimmter Gegenden, welche erfahrungsgemäss auch in den besten Jahren verhältnissmässig körperreiche Weine erzeugen;
3) bei Rothweinen; hier ist die untere Grenze an säurefreiem Extract meist 12 ‰; doch kommt bei Beerweinen und solchen Rothweinen, welche nur sehr kurze Zeit über den Trestern und Kämmen gestanden haben, ausnahmsweise 10 ‰ als Minimum vor.

Endlich stehen aschereiche Weine in ihrem Extractgehalt auch über der angegebenen unteren Grenze; findet man in Weinen bei hohem Aschengehalt verhältnissmässig wenig Extract, und ist die Asche obendrein leicht schmelzbar, ohne indessen beim Glühen schwarz zu bleiben, dann ist nach unseren bisherigen Erfahrungen der Verdacht begründet, dass der vorliegende Wein zum Theil aus Hefenwein, d. h. einem vergohrenen Aufguss von Zuckerwasser auf Weinhefe besteht.

Der säure- und zuckerfreie Extract kann, wenn er auch in seiner Gesammtmenge nicht unter eine bestimmte Grösse sinkt, je nach der Qualität des Weines sehr verschieden zusammengesetzt sein.

Da z. B. das Glycerin ein Nebenproduct der Gährung ist, so ist klar, dass alkoholreiche Naturweine mehr Glycerin haben werden, als alkoholarme; man kann nach den bisherigen Beobachtungen annehmen, dass die durch die Gährung erzeugte Glycerinmenge dem Gewichte nach 7 bis 10 % der erzeugten Alkoholmenge beträgt; ein anderer Theil des Weinextracts besteht aus sogenannten Pectinkörpern, die in um so geringerer Menge im Wein verbleiben je mehr die Trauben, aus denen er erzeugt wurde, ausgereift sind. Sehr reife, zuckerreiche Trauben hinterlassen also im Wein nach der Vergährung verhältnissmässig viel

Glycerin und wenig Pectinstoffe; unreife, sehr saure, zuckerarme Trauben hinterlassen wenig Glycerin und viel Pectinkörper, die obendrein durch den niederen Weingeistgehalt solcher Weine in relativ grösseren Mengen gelöst bleiben, als in alkoholreicheren Weinen.

Der Rest der Extractmenge entfällt auf nicht näher charakterisirbare organische und auf die Aschenbestandtheile, welch' letztere durchschnittlich etwa 10 % des Gesammtextracts betragen. Diese Zahl, obwohl in den meisten gewöhnlichen Weinen gefunden, kann indess durchaus nicht als nothwendiges Charakteristicum eines reinen Naturweines angesprochen werden, da vielerlei Verhältnisse auf den Aschengehalt Einfluss ausüben können, von denen hier nur zwei hervorgehoben werden mögen: Ein Wein kann extractreich sein und doch nicht besonders aschenreich, wenn er noch einen erheblichen Gehalt an unvergohrenem Zucker besitzt; er kann merklich an Asche verlieren, und zwar nicht nur durch grossen Weingeistgehalt, sondern auch dadurch dass der Wein längere Zeit einer sehr niederen Temperatur ausgesetzt war, weil Weinstein aus ihm sich krystallinisch ausscheidet, der sich auch dann, wenn der Wein wieder auf normale Temperatur kommt, nicht mehr löst; die dem ausgeschiedenen Weinstein entsprechende Menge kohlensauren Kalis fehlt dem Wein an Asche. Die Gesammtmenge der Asche fanden wir in echten Weinen nicht unter 1,4 $^0/_{00}$.

In der agriculturchemischen Versuchsstation zu Karlsruhe werden jährlich viele Hunderte von Weinuntersuchungen ausgeführt. Den hierbei gemachten, oben mitgetheilten Erfahrungen dürfte also ein gewisser Werth nicht abzusprechen sein.

2. Ueber eine Modification der Neubauer'schen Prüfung von Weinen auf Kartoffelzucker und über das optische Verhalten reiner und gezuckerter Weine.

Die Erkennung eines Zusatzes von Kartoffelzucker zu Wein oder Most stützt Neubauer*) bekanntlich auf das optische Verhalten der Weine im Polarisationsinstrument.

Während reiner Naturwein, der noch unvergohrenen Fruchtzucker enthält, die Polarisationsebene des Lichtes nach links dreht, völlig ausgegohrener reiner Wein sich gänzlich neutral verhält oder doch nur wenige Zehntel-Grade der Wild'schen Scala nach rechts dreht, ver-

*) Diese Zeitschr. **15**, 188; **16**, 201; **17**, 321.

gährt Kartoffelzuckerlösung unter Zurücklassung nicht unbedeutender Mengen stark rechtsdrehender Bestandtheile, welche nicht Zucker sind.

Nach Versuchen, welche von uns in der neuesten Zeit mit den verschiedensten Kartoffelzuckersorten des Handels gemacht worden sind, enthält der Kartoffelzucker, auch in seinen besten Qualitäten, die rein weiss, hart und krystallinisch körnig sind, noch 15 bis 18 % unvergährbarer Stoffe, von denen je 1 % in 200 *mm* langer Röhre 1,5° Wild*) nach rechts dreht. Im Mittel entspricht also 1° Wild Drehung des vergohrenen Weines einem Zusatz von 4 *kg* Kartoffelzucker auf 1 Hektoliter Wein; bei Vorhandensein von noch unvergohrenem Zucker würde das Resultat in entsprechender Weise zu modificiren sein (1 % Zucker dreht etwa 1,25° W. rechts). 1° Wild Drehung, von unvergohrenem Kartoffelzucker herrührend, würde einem Gehalt von etwa 800 *g* chemisch reinen Traubenzuckers im Hektoliter entsprechen. Schlechtere Sorten Kartoffelzucker enthalten aber auch 26 bis 33 % solcher rechts drehenden unvergährbaren Stoffe, welche Fehling'sche Lösung nicht zu reduciren vermögen.

Wie bereits erwähnt, enthält der Wein an und für sich häufig eine geringe Menge dextrinartiger Bestandtheile, welche im Polarisationsinstrument eine geringe Rechtsdrehung von 0,03 bis 0,6° W. zeigen können; diese Stoffe sind aber in Weingeist fast ganz unlöslich, während die rechtsdrehenden Stoffe vergohrenen Kartoffelzuckers zum grössten Theil in 90grädigem Weingeist löslich sind. Darauf gründet Neubauer ein Verfahren, um bei geringer Rechtsdrehung (0,3 bis 0,7° W.) einen normalen von einem kartoffelzuckerhaltigen Wein zu unterscheiden. Er dampft 300 *cc* Wein, nachdem sie bis zum Auskrystallisiren der Salze concentrirt und auf $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens unter Entfärbung mit Thierkohle und Filtriren gebracht, nochmals polarisirt sind, zur dünnen Syrupconsistenz ein, setzt allmählich unter Umrühren 90grädigen Weingeist zu, so lange der dadurch gebildete Niederschlag sich noch sichtlich vermehrt, lässt die klebrigen, dextrinartigen Bestandtheile sich absetzen, giesst ab oder filtrirt, verdampft $^3/_4$ der weingeistigen Flüssigkeit, setzt allmählich unter Umschütteln das 4- bis 6fache Volumen Aether zu, lässt die beiden über einander stehenden Flüssigkeiten sich klären, und entfärbt und polarisirt die untere wässerige, nachdem sie

*) Diese so wie alle folgenden Polarisationsangaben sind im Ventzke-Soleil'schen Apparat bestimmt und nur mit Rücksicht auf die Neubauer'schen Arbeiten in Wild'sche Grade umgerechnet.

auf 30 cc ($^1/_{10}$ der ursprünglichen Weinmenge) gebracht ist. Nach Neubauer's sehr zahlreichen Versuchen dreht diese Aetherfällung bei notorischen Naturweinen 0 oder doch nicht mehr als 0,5° W. rechts und daraus rechtfertigt sich der Schluss, dass alle Weine, welche bei dem erwähnten Verfahren eine höhere Polarisation zeigen als 0,5° W., diese Rechtsdrehung den Kartoffelzuckerbestandtheilen verdanken. Das Verfahren kann, in der beschriebenen Form angewandt, in einem Falle zu Irrthümern führen, nämlich dann, wenn der betreffende Wein erhebliche Mengen freier Weinsäure*) enthält.

Der Zusatz von Aether zu der eingedampften alkoholischen Flüssigkeit hat offenbar, wie aus Neubauer's Abhandlungen hervorgeht, nur den Zweck, die unvergährbaren Stoffe in concentrirter wässeriger Lösung auszufällen, nicht aber der Flüssigkeit eventuell vorhandene freie Weinsäure zu entziehen; dieser letztere Zweck würde sich durch die angegebene Manipulation auch kaum in genügender Weise erreichen lassen, da Weinsäure in Aether sehr viel schwerer löslich ist als in Wasser, und eine Substanz beim Ausschütteln ihrer Lösung mit einem zweiten, mit dem ersten nicht mischbaren Lösungsmittel in dasjenige Vehikel geht, bezw. darin verbleibt, in welchem sie am leichtesten löslich ist, d. i. für Weinsäure in dem gegebenen Falle das Wasser.

Es wurden bei mehr als 60 nach dem Neubauer'schen Verfahren behandelten, mit Traubenzucker gallisirten Weinen die ätherischen Lösungen gesammelt, eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, worin er sich vollständig löste, sodann die Flüssigkeit auf 50 cc gebracht, entfärbt und polarisirt; sie drehte im 200 mm langen Rohre 0,24° W. nach rechts, eine Drehung die bei der Concentration aus so vielen gezuckerten Weinen kaum in Betracht kommt. Der Aether nimmt also aus der bei dem Neubauer'schen Verfahren erhaltenen wässerig-alkoholischen Flüssigkeit keine auf die Polarisation einen Einfluss ausübenden Substanzen heraus; die Aetherfällung kann daher bei der praktischen Ausführung der Prüfung von Weinen auf geringen Kartoffelzuckerzusatz in Wegfall kommen.

Wie wesentlich es aber ist, die Weinsäure gänzlich abzuscheiden, lehrt folgende Ueberlegung:

1 procentige Weinsäurelösung dreht im 200 mm langen Rohr etwa

*) Aepfelsäure und Citronensäure verhalten sich nach hier angestellten Versuchen optisch inactiv.

0,3° W. nach rechts. Concentrirt man nach Abscheidung der Alkoholfällung den Wein nach Entfärbung auf $^1/_7$ seines ursprünglichen Volumens, so wird ein Gehalt von 0,1 % freier Weinsäure, wie solcher bei sauren Jahrgängen durchaus nicht ungewöhnlich und nicht unnormal ist, in der zu polarisirenden Flüssigkeit zu 0,7 % und dreht 0,21° W. nach rechts; die an und für sich unverdächtige Polarisation einer Aetherfällung von 0,4° W. würde durch die Weinsäure allein bei Concentration auf $^1/_7$ zu 0,61° W. werden und zu der Begutachtung des Weines als kartoffelzuckerhaltig führen.

Die freie Weinsäure kann aber sehr einfach durch Zusatz von etwas essigsaurem Kali zu der einzudampfenden Flüssigkeit entfernt werden; sie geht dann als Weinstein in die Alkoholfällung.

Danach könnte also das Neubauer'sche Verfahren in folgender Weise modificirt werden:

210 *cc* Wein werden unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Kaliumacetatlösung zum dünnen Syrup eingedampft, mit 90grädigem Alkohol in bekannter Weise behandelt, die alkoholische Lösung wird, wenn vollständig geklärt, abgegossen oder abfiltrirt, unter Zusatz von etwas Wasser und zuletzt der zum Entfärben genügenden Menge Thierkohle auf etwa 15 *cc* eingedampft, filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat auf 30 *cc* ($^1/_7$ des ursprüngl. Weines) gebracht und polarisirt. Zeigt die resultirende Flüssigkeit eine Drehung von mehr als 0,6° W., so darf der Wein mit Sicherheit als kartoffelzuckerhaltig begutachtet werden.

Will man aber mit der Prüfung auf Kartoffelzucker diejenige auf freie Weinsäure in derselben Flüssigkeit verbinden, so verfährt man am besten so, dass man den Wein ohne Zusatz zu einem dünnen Syrup eindampft, die Alkoholabscheidung vornimmt, aus der alkoholischen Lösung den Weingeist verdampft, mit etwas Wasser aufnimmt, mit ausgelaugter phosphorsäurefreier Thierkohle entfärbt, filtrirt und mit kaltem Wasser nachwäscht. Zu dem Filtrat fügt man jetzt essigsauren Kalk, wodurch bei Vorhandensein von freier Weinsäure sich binnen kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag von weinsaurem Kalk bildet. Nach einer bis zwei Stunden wird eventuell abfiltrirt, das Filtrat auf 30 *cc* gebracht und polarisirt.

Enthält ein Wein Rohrzucker, der ihm vielleicht nach seiner Vergährung zur Erhöhung seines Extractgehalts zugesetzt worden ist, der selbst aber aus irgend einem Grunde (z. B. weil der Wein ziemlich viel schweflige Säure oder für neue Hefe nicht genügend Nährstoffe ent-

hält) nicht invertirt wird und nicht mehr vergährt, so wird eines solchen Weines Rechtsdrehung während des Eindampfens schon durch Einwirkung seiner natürlichen Säure, noch sicherer aber bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Linksdrehung verwandelt werden. Solcher Wein würde, nach der Neubauer'schen Methode behandelt, eine linksdrehende Aetherfällung liefern. Eine nur geringe Linksdrehung der Aetherfällung bei ursprünglich geringer Rechtsdrehung könnte aber auch von geringen Mengen noch unvergohrener Mostlävulose herrühren, deren Polarisationsvermögen nach Abscheidung der Alkoholfällung ganz zur Geltung kommt, während es in dem ursprünglichen Wein durch überwiegende rechtsdrehende Substanzen, welche in Alkohol unlöslich sind, verdeckt wird.

Ueber das Vorhandensein unvergohrenen Rohrzuckers gibt Anfangspolarisation (auffallende Rechtsdrehung) und Polarisation der auf dasselbe Volumen gebrachten Flüssigkeit nach dem Eindampfen mit etwas Salzsäure (annähernd entsprechende Linksdrehung) den sichersten Aufschluss.

Eine Lösung von 6,5 % Rohrzucker, welche 8,4° W. rechts polarisirte, wurde im Wasserbade mit etwas Salzsäure etwa $^3/_4$ Stunden lang erhitzt, auf ihr ursprüngliches Volumen gebracht, polarisirt und zeigte 2,2° W. Linksdrehung; dieselbe Lösung wurde nun, um zu prüfen ob die Inversion vollständig vor sich gegangen sei, unter möglichster Ergänzung des verdampfenden Wassers $^1/_2$ Stunde lang lebhaft gekocht; sie nahm dabei, ohne dass Anbrennen bemerkt werden konnte, eine weingelbe Farbe an und polarisirte, auf ihr ursprüngliches Volumen gebracht, 1,7° W. links. Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung ergab 5 % Invertzucker. Daraus folgt, dass 1procentige Invertzuckerlösung in wässriger Lösung etwa 0,34° W. links dreht (1procentige Rohrzuckerlösung dreht etwa 1,3° W. rechts), dass die Inversion auf dem Wasserbade in $^3/_4$ Stunde selbst bei ziemlich hohem Zuckergehalt vollständig vor sich geht, und dass durch längeres Erhitzen auf wenig über 100° C. (nämlich auf den Siedepunkt der betreffenden concentrirten Zuckerlösung) der entstandene Invertzucker zum Theil wieder zersetzt wird.

Bei geringen Mengen vorhandenen Rohrzuckers genügt die natürliche Säure des Weines zur vollständigen Inversion während des Erhitzens, bei stärkerem Rohrzuckergehalt (gegen 1 % und darüber) reicht dieselbe nicht mehr aus und muss etwas Salzsäure zu Hülfe genommen werden.

Sobald Rohrzucker im Wein vollständig vergohren ist, lässt sich ein zum Most erfolgter Zusatz desselben mit optischen Mitteln nicht mehr nachweisen.

Die Frage, ob ein Zusatz von Caramel einen Einfluss auf das optische Verhalten der Weine ausübt, ist nach unseren Versuchen zu verneinen. Wir wurden veranlasst, darüber Untersuchungen anzustellen dadurch, dass uns ein angeblicher »Malaga-Wein« in die Hände kam, der bei 18% Extract eine Polarisation von nur 1° Wild links zeigte. Ein Zusatz von Eiweiss gab mit dem Wein kaum eine Spur von Trübung, die braune Farbe blieb völlig unverändert, während der normale braune Weinfarbstoff mit Eiweiss unlöslich sich ausscheidet und ein farbloses Filtrat entstehen lässt.*) Es war daher wahrscheinlich, dass der Extract dieses Weines ganz aus Caramel bestand, und dass Caramel sich optisch inactiv verhielt.

Eine Lösung von Rohrzucker, welche 4,6° W. rechts polarisirte, wurde eingedampft, sodann im Sandbade bei mässiger Hitze allmählich caramelisirt. Es resultirte ein brauner Syrup, welcher beim Erkalten zu einer festen, gänzlich amorphen Masse erstarrte; dieselbe löste sich vollkommen klar mit dunkelbrauner Farbe in Wasser; die Lösung wurde auf das ursprüngliche Volumen der Zuckerlösung gebracht, dann wie Wein zur Polarisation behandelt (mit Thierkohle entfärbt) und polarisirte 0,4° W. rechts, eine Drehung, welche sehr wohl auf Rechnung des beim Eindampfen am Rande des ursprünglichen Niveaus der Lösung ausgeschiedenen nicht caramelisirten Zuckers zu schreiben sein dürfte.

3. Ueber Chlorbestimmung und Chlorgehalt in Weinen.

Den »Weinverbesserern«, welche Wein nach einer der verschiedenen gebräuchlichen Methoden verlängert haben, das Resultat ihrer Arbeit aber gern als »Naturwein« verkaufen möchten, ist es bekannt, dass bei der Begutachtung von Weinen durch Sachverständige ein wesentlicher Werth u. a. auch auf die Menge der im Wein vorgefundenen Asche gelegt wird, und dass die Vermehrungsmanipulationen den Gehalt ihrer Producte an unverbrennlichen Substanzen bedeutend herunterdrücken. Den Mangel an Aschenbestandtheilen suchen sie nun oft durch Zusatz solcher Salze zu verdecken, die im Wein vollständig gelöst bleiben und deren Bezug an sich gar nicht verdächtig ist, und so ist denn

*) Vergl. Weinlaube 1870 p. 119.

ein Zusatz von Kochsalz zu verlängerten Weinen nichts besonders Ungewöhnliches. *) Häufiger aber ist die Verwendung eines rückstandreichen Brunnenwassers, durch welches die Verminderung der Aschenbestandtheile beim Strecken des Weines bedeutend gemässigt wird. Auch solche Brunnenwasser sind oft sehr reich an Chlorverbindungen und daher die Bestimmung des Chlors in Weinen nicht selten von besonderem Interesse.

Alle Weine, welche abnorme Mengen Kochsalz enthalten, zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Aschen sich nicht so leicht, wie die der meisten anderen Weine weiss brennen; sie halten hartnäckig Kohle zurück und bei Anwendung sehr starker Glühhitze schmelzen sie wohl und ein grosser Theil ihrer Alkalibestandtheile verflüchtigt sich, doch werden sie nicht weiss; lässt man den Glührückstand erkalten, befeuchtet ihn mit etwas Wasser und trennt so die Salzlösung von den Kohletheilchen, erhitzt sehr vorsichtig um das Verspritzen des Salzes unter knallendem Geräusch (auch eine charakteristische Eigenschaft des Kochsalzes) möglichst zu vermeiden, so gelingt es wohl, eine rein weisse Asche zu erzielen, die aber nicht mehr alles Kochsalz enthält. Auch beim blossen Verkohlen des Extractes, Auslaugen desselben mit Wasser, Verglühen der Kohle für sich und Trocknen des Auslaugungsrückstandes ist man nicht im Stande alles Kochsalz als solches zurück zu halten, weil die organischen Säuren des Weines beim Erhitzen unmittelbar ehe sie sich zersetzen, nicht unbedeutende Mengen Salzsäure austreiben und schliesslich kohlensaures Salz bilden; daher wird eine Chlorbestimmung auch in der sorgfältigst erzeugten Asche den Gehalt des Weines an Chlorverbindungen zu niedrig angeben.

Zur Bestimmung des Chlors im ursprünglichen Weine ist diejenige maassanalytische Methode, welche auf der Anwendung des Kaliumchromats als Indicator beruht, nicht anwendbar, weil das rothbraune Silberchromat in der freien Säure des Weines nicht unlöslich ist; auch beim vorherigen Neutralisiren des Weines entstehen im Verlauf des Titrirens Missfarben, welche das Eintreten der Endreaction nicht mit der nöthigen Schärfe erkennen lassen.

---

*) Der Hausenblaseschöne wird hier und da, doch selten, etwas Kochsalz zugesetzt, so dass man bei Vorhandensein einer etwas zu grossen Menge des letzteren aus diesem Grunde allein nicht mit Sicherheit auf Verfälschung schliessen kann.

Für Anwendung der Volhard'schen Chlorbestimmungsmethode muss auch der Weisswein erst mit Thierkohle, die von Chlorverbindungen frei ist, entfärbt werden, da die gelbfärbenden gerbstoffartigen Substanzen des Weines mit dem als Indicator fungirenden Eisenoxydsalz eine intensiv dunkelgrüne oder gar schwarze Färbung des Weines hervorrufen, und selbst beim Entfärben mit Thierkohle ist das Entstehen von Missfarben im Wein bei Zusatz von Eisenoxydsalz, Silberlösung und Rhodankalium nicht ganz zu vermeiden.

Eine kleine Modification der Volhard'schen Methode, die dieselbe zur Tüpfelanalyse macht, führt zu scharfen Endreactionen und genauen Resultaten. 40 bis 50 *cc* des entfärbten Weines werden, mit Salpetersäure angesäuert, mit einem Ueberschuss an titrirter Silberlösung versetzt und dann allmählich titrirte Rhodankaliumflüssigkeit hinzugefügt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit in einen Tropfen dünner Eisenoxydsalz- (z. B. Eisenalaun-) Lösung auf einem rein weissen Porzellanteller hineinfallend, eine deutlich rothe Färbung zeigt. War die Menge hierzu verbrauchter Rhodankaliumlösung gross, so wiederholt man den Versuch ein zweites mal, indem man auf Grund des ersten Resultats den Ueberschuss an Silberlösung möglichst gering nimmt. Ist dann die Rhodankaliumlösung auf diese Tüpfelreaction eingestellt, so liefert die Methode sichere Resultate. So wurden in 25 zweifellos echten Naturweinen verschiedener Gegenden (darunter 5 Rothweine) Chlorbestimmungen vorgenommen, welche ergaben, dass der normale Gehalt der Weine an Chlor höchstens bis 0,005 % geht, bei den meisten Weinen aber unter 0,002 % bleibt; 5 echte Markgräflerweine der Jahrgänge 1822, 1862, 68, 70 und 75 von Herrn H. Blankenhorn in Müllheim zeigten einen Chlorgehalt, welcher sich zwischen 0,002 und 0,0025 % bewegte; italienische Rothweine und solche Weine, welche in der Nähe von Meeresküsten gewachsen sind, zeigen oft eine leicht schmelzende und sich nur unvollkommen weiss brennende Asche, doch übersteigt ihr Chlorgehalt nach den bisherigen Beobachtungen 0,006 % nicht.

Der Versuchsstation in Karlsruhe sind mehrfach Weine zur Untersuchung übergeben worden, deren Chlorgehalt 0,03 %, deren Kochsalzgehalt 0,05 % und zwar zuweilen über 25 % der Gesammtasche betrug.

4. Ueber Erkennung freier Weinsäure im Wein.

Wie bereits in einer der vorher stehenden Abhandlungen erwähnt, liefert die Alkoholabscheidung beim Neubauer'schen Verfahren des

Traubenzuckernachweises ein vortreffliches Mittel zur Erkennung freier Weinsteinsäure.

Dampft man 100 *cc* Wein bis zum dünnen Syrup ein und versetzt dann den Verdampfungsrückstand unter Umrühren mit starkem Weingeist so lange, bis auf Zusatz neuer Mengen von Alkohol keine Fällung mehr entsteht, so scheidet sich nun binnen zwei Stunden der Weinstein völlig aus dem Wein ab und die weingeistige Lösung enthält unter anderem die freie Weinsäure. Man verdampft den Weingeist, nimmt mit etwas Wasser auf, hellt die etwa trübe gewordene Flüssigkeit durch Zusatz von etwas reinster ausgelaugter Thierkohle*) auf, filtrirt und versetzt das Filtrat, welches etwa $^1/_{10}$ des ursprünglichen Weines betragen mag, kalt mit ungefähr $1^1/_2$ bis 2 *cc* einer 20 procentigen Lösung von essigsaurem Kalk.

Alle Weine, welche nach dem Verfahren von Berthelot und Fleurieu keine freie Weinsäure erkennen liessen, zeigten in der angegebenen Weise behandelt auch nicht die geringste Trübung; Weine mit 0,05 % freier Weinsäure zeigten nach kurzer Zeit eine krystallinische Ausscheidung, nach einer halben Stunde einen deutlichen krystallinisch-körnigen glasglänzenden Besatz an Wand und Boden des Gefässes; nach zwei Stunden war die Ausscheidung stark zu nennen und vermehrte sich nun nicht mehr in augenfälliger Weise; ein Gehalt von 0,01 % freier Weinsäure gab in zwei Stunden noch deutliche Kryställchen von weinsaurem Kalk. Uebrigens wird für die Begutachtung der Weine das Vorhandensein so geringer Mengen von freier Weinsäure wenig von Belang sein. Weine aus ganz oder zum Theil unreifen Trauben enthalten freie Weinsäure; die Menge der letzteren übersteigt aber in den Weinen der verschiedensten Gegenden nach den Resultaten hier vorgenommener Untersuchungen niemals $^1/_6$ der vorhandenen nicht flüchtigen Säure.

5. Ueber Citronensäurebestimmung im Wein.

Für den Zusatz an Säure in übermässig gestreckten Weinen wird zuweilen Citronensäure verwendet, entweder in Substanz, oder, wenn man dem Getränk zugleich Körper und das Ansehen alten Weines geben will, in Form von Tamarinden, die daran einen erheblichen Ge-

*) Dieselbe muss mit Salzsäure ausgekocht und ausgewaschen sein, so dass sie feucht völlig neutral reagirt und gar keine Salze, insbesondere kein Phosphat mehr enthält.

halt besitzen; die Bestimmung der Citronensäure im Wein hat daher grosses Interesse.

Man kann zur Erkennung der Citronensäure das charakteristische Verhalten ihres Kalksalzes benutzen, bei andauerndem Kochen der wässerigen Lösung in krystallinischer Form sich auszuscheiden, zuvor aber muss man die Citronensäure möglichst von anderen Säuren und den sonstigen Extractbestandtheilen des Weines trennen, da in den neutralen Salzlösungen der meisten Säuren der citronensaure Kalk gelöst bleibt.

Nach vielen vergeblichen Versuchen führte endlich folgendes Verfahren zu brauchbaren Resultaten:

100 *cc* Wein werden auf etwa 7 *cc* eingedampft; nach dem Erkalten wird mit 80 procentigem Weingeist alles darin Unlösliche abgeschieden, nach etwa einstündigem Stehen filtrirt, der Weingeist verdampft, der Rückstand mit Wasser auf etwa 20 *cc* gebracht und durch Zusatz von etwas dünner Kalkmilch ein Theil der Säure abgestumpft (Rothweine erhalten hier einen Zusatz von etwas ausgelaugter Thierkohle); nun wird filtrirt; das Filtrat, welches noch deutlich sauer sein muss, wird mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen des Weines gebracht und etwa 0,5 bis 1 *cc* einer kalt gesättigen Lösung von neutralem essigsaurem Blei unter sehr energischem Umschütteln zugesetzt. Der Bleiniederschlag enthält einen Theil der Aepfelsäure (ein anderer Theil derselben ist als saures Bleisalz in der sauren verdünnten Flüssigkeit in Lösung geblieben), Phosphorsäure, eine Spur Schwefelsäure, Weinsäure und Citronensäure. Es wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, zusammt dem Filter in einem geschlossenen Kolben mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser energisch durchgeschüttelt und dadurch zersetzt; nach längerem Stehen wird die vollkommen farblose und klare Flüssigkeit, welche die oben genannten Säuren enthält, abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, der Schwefelwasserstoff durch Eindampfen verjagt, die etwa 15 *cc* betragende Flüssigkeit mit dünner Kalkmilch schwach alkalisch gemacht und so die Phosphorsäure abgeschieden, dann filtrirt, das Filtrat mit möglichst wenig Essigsäure angesäuert und durch $^1/_2$ bis 1 stündiges Stehen die eventuell vorhandene Weinsäure in Form von weinsaurem Kalk in genügendem Grade entfernt. Man dampft die Flüssigkeit zum Beseitigen der freien Essigsäure bis zur Trockne ein, nimmt mit etwas heissem Wasser auf und concentrirt nochmals bis der citronensaure Kalk krystallinisch sich abscheidet. Einmal ausgeschieden löst er sich in heissem Wasser nicht mehr,

er wird abfiltrirt, heiss ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Salz hat die Zusammensetzung: $(C_6 H_5 O_7)_2 Ca_3 + 4 H_2 O$. Beim Veraschen auf dem Platinblech zeigt es zuerst einen eigenthümlichen Glanzwechsel, dann ein Aufblähen und gleich darauf starkes Zusammenkriechen (beruhend auf dem Verlust des Krystallwassers); erst dann verkohlt es.

Nach dieser Methode waren wir im Stande noch 20 *mg* zugesetzter Citronensäure in 100 *cc* Wein deutlich nachzuweisen; wir erhielten einen Niederschlag, der 13 *mg* Citronensäure entsprach.

In einer Probe käuflicher Tamarinden wurden 13,5 % Citronensäure gefunden.

Die meisten geprüften Naturweine erwiesen sich als frei von nachweisbaren Mengen Citronensäure; einige enthielten Spuren davon, so ein weisser 1878er Elsässer und ein weisser 1880er Italiener; die ermittelte Menge von Citronensäure betrug in diesen Weinen nur bezw. 0,003 und 0,002 %.

Karlsruhe, im Juli 1881.

Notiz zur volumetrischen Stickstoffbestimmung.

Von

A. Bernthsen.

(Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.)

Falls man bei den volumetrischen Stickstoffbestimmungen die erforderliche Kohlensäure nicht im Rohr entwickelt, sondern aus einem Kohlensäureentwickelungsapparat zuführt, erhält man bekanntlich stets ein Plus an Stickstoff, welches von der im Marmor enthaltenen Luft herrührt.

Es lässt sich diesem Uebelstand bequem abhelfen, wenn man den Marmor zunächst in eine dickwandige Flasche füllt, ganz mit Wasser bedeckt und dann das Gefäss mittelst der Wasserstrahlpumpe gut evacuirt. Es gelingt so leicht — besonders wenn man von Zeit zu Zeit durch Schütteln für das Aufsteigen der Luftbläschen, die an die Oberfläche des Marmors treten, sorgt — die Luft so gut wie vollständig aus letzterem zu entfernen. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Resultate lassen an Genauigkeit wenig zu wünschen übrig.

Beiträge zur Chemie des Tabaks.

Von

Richard Kissling.

In Anbetracht der hohen Bedeutung des Tabaks als Handelswaare und Consumartikel erscheint es einigermaassen auffallend, dass über die chemische Zusammensetzung dieses wichtigen Culturerzeugnisses noch so grosse Unklarheit herrscht. Zwar ist der charakteristischste Bestandtheil desselben, das Nicotin, schon verhältnissmässig häufig der Gegenstand auch eingehenderer Untersuchungen gewesen, welche einerseits die Erforschung seiner Constitution, andrerseits die Auffindung brauchbarer Methoden zu seiner quantitativen Bestimmung im Tabak bezweckten. Aber weder in der einen, noch in der andern Richtung sind bis jetzt befriedigende Resultate erzielt worden. Die Constitution des Nicotins ist noch immer ziemlich unaufgeklärt, und den bis jetzt bekannt gewordenen Bestimmungsmethoden wird man das Prädicat »brauchbar« nur bedingungsweise zuerkennen dürfen; sie sind zum Theil allerdings verbesserungsfähig, aber auch sehr verbesserungsbedürftig.

Auch ist eine ganze Reihe anderer in das Gebiet der organischen Chemie gehörender Bestandtheile des Tabaks quantitativ bestimmt worden, dessenungeachtet bleibt die Frage, ob derjenige Stoff, durch welchen die Güte eines Tabaks vorzugsweise bedingt sein soll, das Nicotianin nämlich, wirklich existire, nach wie vor eine offene.

Diese Betrachtungen, sowie der Umstand, dass ich mich an einem der bedeutendsten Tabaksmärkte des Continents befand, und mir die verschiedenen Tabakssorten also mit besonderer Leichtigkeit verschaffen konnte, haben mich veranlasst, den Tabak zum Gegenstand einer grösseren chemischen Arbeit zu machen.

In der folgenden ersten Abhandlung sind die Versuche beschrieben, welche zur Auffindung einer zuverlässigen Methode der Nicotinbestimmung geführt haben. Eine kritische Besprechung der älteren Methoden geht vorher.

Erste Abhandlung.

Die Bestimmung des Nicotins im Tabak.

I. Die bisherigen Methoden der Nicotinbestimmung.

Wenn man die Resultate der seither von verschiedenen Chemikern ausgeführten Nicotinbestimmungen mit einander vergleicht, so findet man, dass dieselben auch für die nämliche Tabakssorte sehr erheblich von

einander abweichen, so erheblich, dass man veranlasst wird, den Grund für diese Differenzen nicht in der Ungleichartigkeit des Materials, sondern vielmehr in der Ungenauigkeit der Bestimmungsmethoden zu suchen.

Zur Veranschaulichung des Gesagten seien hier einige der von Schlösing, von Nessler und von Henry und Boutron-Charlard ausgeführten Nicotinbestimmungen mitgetheilt:

Tabaksorte:	Henry u. Boutron	Schlösing	Nessler
Havanna	—	2,00 %	0,62 %
Kentucky	—	6,09 «	1,35 «
Virginia	1,00 %	6,87 «	—
Maryland	0,53 «	2,29 «	—
Dép. Lot et Garonne	0,82 «	7,34 «	—
« Lot	0,65 «	7,96 «	—
« Nord	1,13 «	6,58 «	—
« Ille et Vilaine	1,12 «	6,29 «	—

Es ist nicht wohl anzunehmen, dass der von Nessler untersuchte Kentucky wirklich viereinhalbmal so wenig Nicotin enthalten habe, als der, in welchem Schlösing 6,09 % fand. Ebenso werden die von Schlösing und die von Henry und Boutron untersuchten französischen Tabake wahrscheinlich nicht so kolossal in ihrem Nicotingehalt differirt haben, wie es der Fall sein müsste, wenn die obigen Zahlen richtig wären, ist doch beim Tabak aus dem Departement Lot die von Schlösing angegebene Procentzahl über zwölfmal so gross wie diejenige, welche den von Henry und Boutron gefundenen Nicotingehalt ausdrückt.

In der Vermuthung, dass die Fehlergrenzen bei den verschiedenen Methoden der Nicotinbestimmung sehr weit aus einander liegen, wird man noch wesentlich bestärkt, wenn man dieselben einer näheren kritischen Betrachtung unterzieht. Zum besseren Verständniss einer solchen Kritik will ich zuvor im Folgenden eine kurze Beschreibung der betreffenden Methoden geben, und zwar werde ich mich, soweit es mir möglich ist und angemessen erscheint, an den Wortlaut der Originalpublicationen halten.

1) Methode von Henry und Boutron-Charlard:*)

Man bringt 500 *g* Tabak in den Kolben eines mit einer Kühlschlange versehenen Destillirgefässes nebst 6 *l* Wasser und 200 *g* Aetz-

*) Journal de Pharmacie **22**, 692.

natron. Man erhitzt zuerst sehr mässig, dann, wenn die Flüssigkeit bis zum Punkt des Aufwallens gekommen ist, fängt man das Destillat in einer Vorlage auf, welche etwa 30 bis 40 *g* mit ihrem dreifachen Gewicht verdünnte Schwefelsäure enthält. Wenn man circa $2^1/_2$ bis 3 *l* Flüssigkeit erhalten hat, unterbricht man die Destillation. Das Destillat, für dessen stete schwach saure Reaction man Sorge tragen muss, wird auf dem Sand- oder Wasserbade bis auf etwa 100 *g* eingedampft; man lässt dann erkalten, wobei sich ein leichter Niederschlag abscheidet. Man filtrirt, setzt dem Filtrat einen Ueberschuss von Aetznatron zu und destillirt vorsichtig aus einer kleinen Glasretorte. Das Destillat stellt eine farblose, sehr flüchtige, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack dar. Dieselbe wird durch Stehenlassen unter dem Recipienten concentrirt; sie verliert alsbald alles Ammoniak und es bleibt eine mehr oder weniger ambrafarbige Flüssigkeit von syrupartiger Consistenz zurück. Nach einigen Tagen bilden sich in derselben kleine krystallinische Flitterchen, welche den Chlorkaliumkrystallen ähnlich sehen. Dieses Product ist das Nicotin.

Das Nicotin, wie es auf die angegebene Weise nach seiner Verdampfung unter der Glocke der Luftpumpe erhalten wurde, ist rein. Die Krystalle, welche sich in ihm bilden, würde man nur in wenig beträchtlicher Menge aus ihm isoliren können, da sie zu schnell die atmosphärische Feuchtigkeit anziehen. Man kann jedoch ziemlich leicht solche darstellen, wenn man einige Tropfen Nicotin auf eine Glasplatte bringt und dieselbe der Einwirkung der Luftpumpenleere überlässt.

2) Methode von Th. Schlösing:*)

Der feingepulverte Tabak wird durch einige Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht, um das Nicotin frei zu machen, und alsdann mit Aether im Verdrängungsapparate erschöpft. (Grandeau beschreibt den hierzu von Schlösing construirten etwas altfränkischen Apparat, welchem die von mir angewendete, wenn ich nicht irre, von Tollens angegebene Extractionsvorrichtung in jeder Beziehung vorzuziehen ist.) Die Extraction erfordert 4—6 Stunden, nach welcher Zeit man den Vorstoss entfernt und den Aether abdestillirt. Das Ammoniak verflüchtigt sich mit dem Aether und man unterbricht die Destillation, sobald der wiedergewonnene Aether keine alkalische Reaction mehr zeigt; es tritt dies gewöhnlich ein, sobald nur noch 10—12 *cc* Lösung im Ballon

*) Grandeau, Handbuch für agricultur-chemische Analysen 1879.

zurückbleiben. Da das Nicotin beim Siedepunkte des Aethers fast unflüchtig ist, so ist der Verlust an Nicotin während des Abdestillirens vollständig zu vernachlässigen, und man findet seine Gesammtmenge im Rückstand des Ballons frei von Ammoniak. Man spült nun diese Nicotinlösung in ein Porzellanschälchen, wäscht mit kleinen Mengen reinen Aethers nach, lässt an der Luft verdunsten und hat schliesslich in der Schale einen schmierigen, aus Nicotin, grün- oder gelbgefärbtem Harze und Fett bestehenden Rückstand, in welchem man das Alkaloid durch Titrirung mit Schwefelsäure bestimmen muss. Ein Aequivalent Nicotin $C_{10} H_{14} N_2$ wird genau durch ein Aequivalent Schwefelsäure gesättigt, wenn man demnach die verbrauchte Säure mit $^{162}/_{40}$ multiplicirt, so erfährt man die Menge des Nicotins. Bei den gewöhnlichen Titriranalysen haben die Chemiker die Gewohnheit, die Farbenveränderungen der durch einige Tropfen Lackmustinctur gefärbten Flüssigkeit zu beobachten; bei der Bestimmung des Nicotins müssen wir anders verfahren, da die grünliche Färbung unserer Lösung und das Vorhandensein der Fett- und Harzkörper die deutliche Beobachtung des Farbenwechsels der Lackmustinctur unmöglich macht. Man setzt zunächst so lange tropfenweise Säure zu, bis sich Harz, Farbstoff u. s. w., welche vor dem Zusatz der Säure mit dem Nicotin innig vermengt waren, von der Flüssigkeit trennen und in einen Klumpen zusammenballen, was eine Annäherung an die vollständige Sättigung andeutet. Hierauf prüft man nach jedesmaligem Zusatz eines Tropfens Säure mit Lackmuspapier, indem man einen Platindraht in die Flüssigkeit taucht und das Papier betupft. Die Nicotinmenge, welche man so verliert, um einen blauen Fleck zu erzeugen, kann vernachlässigt werden. Ist die Flüssigkeit im weiteren Verlaufe der Analyse sehr verdünnt geworden, und ist dieselbe nur noch ganz schwach alkalisch, so kann man ohne Bedenken die Lackmuspapierstreifen direct in die Flüssigkeit tauchen. Da jedoch die Angaben des Reagenspapieres nur dann genau sind, wenn dasselbe an der Luft getrocknet worden ist, und es zu langwierig wäre, nach jedesmaligem Probiren auf das Trocknen zu warten, so breitet man, sobald man sich der Sättigung genähert hat, sämmtliche Lackmuspapierstreifen der jetzt folgenden Proben auf einer Glasplatte aus und schreibt die denselben entsprechenden Ablesungen auf. Sobald sämmtliche Papiere getrocknet sind, kann man ohne Mühe dasjenige aussuchen, welches der genauen Neutralisirung entspricht, und man erfährt auf diese Weise die zur Sättigung nöthigen Cubikcentimeter Säure.

Das zur Analyse angewendete Tabaksgewicht ist gewöhnlich 10 *g*, die Titration kann sehr leicht auf 0,1 *cc*, d. h. auf 0,5 *mg* SO_3 oder 2 *mg* Nicotin genau ausgeführt werden. Enthielte ein Tabak demnach nur 1 % Alkaloid, so führen wir die Bestimmung auf $^1/_{50}$ genau aus. Die Annäherung wird natürlich um so grösser, je nicotinreicher der Tabak ist. *)

3) Methode von Wittstein: **)

Der Tabak wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Kalilauge übersättigt, drei Viertel der Mischung abdestillirt und das Destillat mit titrirter Schwefelsäure, deren verbrauchtes Quantum gemessen wird, gesättigt. Man erhält so eine Lösung von Ammonium- und Nicotinsulfat, die man zur Trockne bringt und aus deren Rückstand man das letztere durch Alkohol extrahirt. Im ungelöst bleibenden Antheile wird die Schwefelsäure durch Fällung mittelst Baryts gewichtsanalytisch bestimmt. Aus einer Vergleichung dieser mit der Gesammtmenge der zum Titriren verbrauchten Säure findet man diejenige Menge derselben, welche an Nicotin gebunden war und damit die Grundlage zur Berechnung des letzteren.

4) Methode von Kosutány: ***)

»25 *g* des zerkleinerten Tabaks werden mit Kalkmilch versetzt und nach Entfernung des Ammoniaks (wie das erreicht wurde, ist nicht mitgetheilt), auf einem Filter mit kaltem Wasser vollkommen erschöpft. Aus dem Filtrate wird durch dreimaliges Ausschütteln mit je 20—25 Volumprocenten Petroleumäther das Alkaloid fortgenommen, die geklärten Ausschüttelungen werden zweimal mit einer gemessenen Menge titrirter Schwefelsäure behandelt, bis an diese das Alkaloid abgegeben ist, und endlich durch Rücktitriren mit Barythydrat das Nicotin ermittelt.«

5) Methode von Dragendorff: †)

Das grobe Tabakpulver (von schlechteren (?) Sorten 2 *g*, von besseren (?) 1 *g*) ††) wird mit so viel Wasser behandelt, dass seine Menge,

*) Die erste Publication von Schlösing findet sich in den Annales de Chim. et de Phys. troisième série 1847 p. 230. Die Beschreibung der Methode, wie sie Grandeau gibt, enthält manche Verbesserungen, und ich habe dieselbe deshalb an Stelle der Schlösing'schen Originalpublication hier mitgetheilt.

) Dragendorff, Chemische Werthbestimmung. Petersburg 1874, p. 55, Originalpublication in d. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. **11, 351 u. **13**, 322.

***) Dragendorff, a. a. O. p. 55.

†) A. a. O. p. 53 und p. 9 ff.

††) Soll wohl heissen 10, beziehungsweise 20 *g*.

zusammen mit der in der Drogue vorhandenen Feuchtigkeit das Zehnfache vom Gewichte der Trockensubstanz ausmacht. Nach circa 24 stündigem Stehen wird ein aliquoter Theil abfiltrirt, und das Filtrat mit Kaliumquecksilberjodidlösung titrirt. Die Titration wird in einem Becherglase und mit einer Lösung, welche annähernd 1 : 150 bis 1 : 200 Wasser enthält, ausgeführt. Um das Ende der Reaction zu erkennen, filtrirt man nach jedem neuen Zusatz des Reagens' einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf ein Uhrgläschen und bringt denselben mit einem Tropfen der Titerlösung, den man aus der Bürette genommen hat, zusammen. Zeigt sich noch ein Niederschlag, so wird der Tropfen nebst dem Filter wieder in das Becherglas zurückgespritzt und auf's Neue von dem Reagens zugefügt.

6) Methode von Nessler:*)

Der zerkleinerte Tabak wurde in eine grössere, unten ausgezogene und mit gereinigter Baumwolle abgeschlossene Röhre gebracht, mit Ammoniak haltendem Aether ausgezogen, letzterer abdestillirt und der Rückstand titrirt. Im Rückstand konnte bei mehreren Proben mit alkalischem Jodkaliumjodquecksilber nie Ammoniak nachgewiesen werden.

7) Methode von Liecke:**)

Liecke bestimmte das Nicotin, indem er Tabak mit durch Schwefelsäure angesäuertem Weingeist auszog, eindampfte und von dem Extract, nach Zusatz von Kali, das Nicotin abdestillirte und in titrirter Schwefelsäure auffing.

Bei der nun folgenden kritischen Besprechung der mitgetheilten Methoden werde ich mich übrigens nur mit der Schlösing'schen und der Dragendorff'schen eingehender beschäftigen. Bei den anderen sind so bedeutende Fehlerquellen vorhanden, oder sie sind so umständlich in der Ausführung, dass ein kurzer Hinweis auf die ihnen anhaftenden Mängel völlig genügend erscheinen wird.

Was zunächst die Methode von Henry und Boutron betrifft, so würde ich dieselbe auch gar nicht berücksichtigt haben, wenn sich nicht in einem neueren toxikologischen Werke ***) der folgende be-

*) Nessler, Der Tabak, seine Bestandtheile und seine Behandlung. Mannheim 1867, p. 148.

**) A. a. O. p. 149.

***) Handbuch der Toxikologie von Th. und A. Husemann. Berlin 1862 p. 479.

denkliche Passus fände, welcher die nach derselben erhaltenen Resultate als die allein richtigen erscheinen lässt. Nach Anführung der Zahlen Schlösing's heisst es weiter: »Diese (Schlösing's) Verhältnisszahlen sind ohne Zweifel viel zu hoch und stehen in schroffem Gegensatze zu den Resultaten von O. Henry und Boutron, welche in je 1000 *g* von Maryland-Tabak 5,28 *g* (hier folgen die schon oben mitgetheilten Zahlen), also kaum den zehnten Theil fanden! Nach Schlösing's Zahlen würde eine Cigarre von 80 Gran*) Gewicht aus gutem Tabak (Nicotingehalt = 3,21 %) 2,56 Gran Nicotin enthalten, was nach den in §. 276 angegebenen Verhältnissen der Dosis toxica desselben gradezu unmöglich erscheint.«

In §. 276 sind allerdings 12 Gran präparirten Rauchtabaks als die niedrigste tödtliche Dosis angegeben. Diese 12 Gran würden, wenn der Nicotingehalt des Tabaks zu 3 % angenommen wird, 0,36 Gran = 0,0216 *g* Nicotin enthalten. Andrerseits aber wird die dosis letalis für dieses auf einige Gran festgesetzt, also was erscheint hier unmöglich, auch wenn man unberücksichtigt lässt, dass eine Cigarre ja nicht gegessen, sondern geraucht wird? Unmöglich oder wenigstens unglaublich erscheint mir eine andere Notiz in demselben Werke, nach welcher ein amerikanischer Wilder unter des Verfassers Augen täglich 60 Cigarren verzehrt haben soll, und zwar bleibt die Unglaublichkeit so ziemlich dieselbe, mag man nun die Schlösing'schen oder die Henry und Boutron'schen Zahlen als richtig annehmen.

Im Uebrigen will ich, zur Klarstellung des Werthes der Henry und Boutron'schen Methode, nur auf zwei derselben anhaftende Fehlerquellen hinweisen, von denen jede allein schon die Resultate derartig beeinflusst, dass dieselben völlig unbrauchbar werden. Einmal lässt sich nämlich das Nicotin durch Destillation des Tabaks mit verdünnter Natronlauge durchaus nicht vollständig gewinnen, da es unter diesen Umständen zum Theil zersetzt wird, und dann ist auf dem übrigens etwas dunklen Wege, welchen Henry und Boutron zur Isolirung des Nicotins eingeschlagen haben, ein bedeutender Verlust an demselben nicht zu vermeiden.

Ich komme nun zur Schlösing'schen Methode. Es war jedenfalls ein genialer Gedanke, das Nicotin durch einfache Extraction des alkalisch gemachten Tabaks mit Aether zu gewinnen, und seine Quantität dann direct maassanalytisch zu bestimmen. Den beiden wesentlichen Anforderungen, welche an eine derartige Bestimmungsmethode

*) Im Originale steht hier irrthümlich Gramm.

gestellt werden müssen, dass sie nämlich nicht zu complicirt und hinreichend genau sei, war dadurch anscheinend Genüge geleistet, denn die sechs Fragen, welche sich Schlösing vorlegte, um die Brauchbarkeit seiner Methode beurtheilen zu können, vermochte er auf Grund eigner Versuche sämmtlich nach der zu Gunsten seiner Methode sprechenden Seite hin zu beantworten.

Diese Fragen lauten: *)

1) Geht die Verdrängung des Nicotins durch Ammoniak und die Erschöpfung des Tabaks durch Aether vollständig von statten?
2) Genügt ein einfaches Kochen der ätherischen Nicotinlösung, um das Ammoniak völlig zu verjagen, selbst wenn der Aether wasserhaltig ist?
3) Ist bei der Verjagung des Ammoniaks, sowie bei der Verdampfung des Aethers an freier Luft kein Verlust an Nicotin zu befürchten?
4) Darf man als sicher annehmen, dass verschiedene Gewichtsmengen Nicotin zu ihrer Sättigung proportionale Mengen titrirter Säure erfordern?
5) Befindet sich nicht vielleicht im Aetherauszug neben dem Nicotin ein anderer Körper, welcher die Fähigkeit besitzt, Säure zu absorbiren? **)

Wie schon bemerkt, beantwortet Schlösing sämmtliche Fragen in einer zu Gunsten seiner Methode sprechenden Weise, und meine Versuche stimmen hiermit vollkommen überein, allerdings mit einer bedeutsamen Ausnahme. Die zweite Frage kann ich nämlich nicht so unbedingt bejahen, wie Schlösing es thut. Nach meinen Versuchen lässt sich das Ammoniak durch ein einfaches Abdestilliren des Aethers nur dann leicht und sicher vom Nicotin trennen, wenn es in relativ geringer Menge vorhanden ist. Ich halte es daher für wahrscheinlich, dass manche der Schlösing'schen Zahlen zu hoch ausgefallen sind, denn schon geringe Mengen Ammoniaks geben, als Nicotin in Rechnung gebracht, völlig falsche Resultate, da das Aequivalentgewicht des Nicotins dasjenige des Ammoniaks um das $9^1/_2$ fache übertrifft.

Ein weiterer sehr erheblicher Uebelstand der Methode liegt darin, dass die Titration des Nicotins in einer trüben, grün oder grünlichbraun gefärbten Flüssigkeit ausgeführt werden muss. Das umständliche Ver-

*) Annales de Chim. et de Phys. troisième série 1847 p. 242.

**) Die 6te Frage ist schon in der 5ten enthalten und deshalb hier fortgelassen.

fahren, welches Grandeau zur Vermeidung dieses Uebelstandes vorschlägt, hat in der Ausführung ebenfalls viel Unangenehmes und besitzt auch kaum die genügende Genauigkeit. Schlösing sagt hierüber Folgendes: »Ungeachtet der Absonderung dieser Substanz (des harzartigen Körpers, welcher sich beim Verdunsten des Aethers in Flocken abscheidet) bleibt die Flüssigkeit gefärbt, weil das freie Nicotin eine gewisse Menge davon auflöst. Im Zustande eines Salzes verliert es glücklicherweise diese Eigenschaft, so dass schon vor seiner vollständigen Neutralisation mit Schwefelsäure die Angaben des Lackmuspapiers alle wünschbare Empfindlichkeit haben. Um sicher zu sein, dass der harzartige Körper kein Nicotin zurückhält, muss man ihn, wenn die Neutralisation beendigt scheint, in der Flüssigkeit selbst kneten; eine merkliche Wiedererscheinung des basischen Charakters beweist, dass diese Vorsicht nicht unnütz ist.«

Die Wittstein'sche Methode ist ausserordentlich umständlich und ausserdem nicht frei von erheblicheren Fehlerquellen. Einestheils findet, wie ich im Verlaufe meiner unten folgenden eigenen Untersuchungen (vergl. Versuch III) nachgewiesen habe, bei der directen Destillation einer freies Alkali enthaltenden Nicotinlösung eine partielle Zersetzung des Nicotins statt, anderntheils ist, wenn drei Viertel der Lösung abdestillirt werden, nicht sämmtliches Nicotin im Destillat enthalten. Endlich tritt beim Eindampfen einer Lösung von Nicotinsulfat, besonders wenn keine überschüssige Schwefelsäure zugegen ist, ein durchaus nicht zu vernachlässigender Verlust an Nicotin ein.

Von der Kosutány'schen Methode sagt Dragendorff: »Wenn ich bei dieser Methode etwas auszusetzen hätte, so ist es das zuvorige Entfernen des Ammoniaks aus dem mit Kalkmilch versetzten Blätterbrei. Wie ich glaube, können, selbst wenn das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur abdunstet, Spuren von Alkaloid verloren werden. Es ist nach meiner Ansicht nicht nöthig, das Ammoniak so fortzuschaffen, weil es nicht in den Petroleumäther übergeht (?), oder wenn Spuren demselben anhängen sollten, diese durch einmaliges Waschen mit reinem Wasser sich völlig beseitigen lassen.«

Kosutány führt einen analytischen Beleg an, aus welchem hervorgeht, dass schon beim erstmaligen Ausschütteln fast das gesammte Nicotin von dem Petroleumäther, beziehentlich von der Schwefelsäure aufgenommen wird; trotzdem hat seine Methode in der Ausführung manches Unangenehme, wodurch sie sich weit weniger einfach gestaltet,

als die oben gegebene kurze Beschreibung sie erscheinen lässt. Die Anwendung der Kalkmilch zur Isolirung des Nicotins scheint mir ziemlich unzweckmässig, eine etwas verdünnte Natronlösung ist meiner Ansicht nach hierzu weit passender.

Was weiter die Methode von Dragendorff betrifft, so ist es mir nicht recht verständlich, wie dieser ausgezeichnete Chemiker dazu gekommen ist, ein so wenig durchgearbeitetes Verfahren der Oeffentlichkeit zu übergeben, und noch dazu in einem doch jedenfalls sorgfältig behandelten Leitfaden. Eine eigentliche Prüfung, d. h. eine Vergleichung der nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate mit den auf einem andern Wege gewonnenen scheint überhaupt nicht stattgefunden zu haben. Es werden nur 8 Titrationen mitgetheilt, welche in aliquoten Theilen zweier aus einem und demselben Tabak hergestellten Auszüge ausgeführt wurden, und selbst diese differiren bis zu 0,4 % (auf die Gewichtsmenge des angewandten Tabaks bezogen) von einander. Da die Methode, wie sie Dragendorff angibt, alle übrigen Bestimmungsweisen an Einfachheit anscheinend weit übertrifft, so habe ich mich etwas eingehender mit ihr beschäftigt, um über ihre Brauchbarkeit ein Urtheil zu gewinnen. Ich bin nun zu dem Schlusse gekommen, dass die Methode völlig unbrauchbar ist, und zwar aus folgenden Gründen:

Zu der Frage, ob man in einem Tabaksauszug ohne weiteres das Nicotin mit Kaliumquecksilberjodid titriren dürfe, bemerkt Dragendorff: »Schon Mayer hatte darauf aufmerksam gemacht, dass Alkohol, Essigsäure, freies Ammon die Reaction des Kaliumquecksilberjodids stören, während Gummi, Eiweiss, und, wie ich hinzufüge, Zucker und Dextrin, wenigstens wenn sie in solchen Mengen, wie sie in der Regel in Pflanzenauszügen etc. vorkommen, anwesend sind, nicht hinderlich wirken.« Dragendorff hat nun merkwürdigerweise ganz übersehen, dass alle fermentirten Tabake Essigsäure enthalten, ferner enthalten sie noch eine Reihe anderer organischer Säuren, wie Aepfelsäure, Citronensäure etc., die vielleicht auch störend wirken, endlich müsste noch von den Harzen des Tabaks festgestellt werden, dass sie keinen hindernden Einfluss ausüben. Ich habe in einer Reihe von Tabaken den Nicotingehalt einerseits nach meiner Methode (s. u.), andrerseits durch Titriren mit Kaliumquecksilberjodid bestimmt, und nach dem letzteren Verfahren fast immer viel zu hohe Zahlen erhalten. Ein genaues Titriren ist übrigens gar nicht möglich und hier komme ich zu dem zweiten Grunde der Unbrauchbarkeit der Methode. Dragendorff

bemerkt dazu: »Den kürzlich von Kosutány gemachten Einwand, dass man zwar in reinen Alkaloidlösungen Klärung durch Kaliumquecksilberjodid erhalte, nicht aber in Tabaksauszügen, kann ich als Grund gegen Anwendung des Verfahrens nicht gelten lassen. Das ist allerdings Thatsache, dass man eine völlige Klärung schwer erreicht, und dass man das Ende der Reaction auf diesem Wege nicht beobachten kann. Leicht dagegen findet man dasselbe auch in Tabaksinfusen, wenn man nach jedem neuen Zusatz des Reagens einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf ein Uhrgläschen filtrirt und denselben mit einem Tropfen der Titerlösung zusammenbringt.« Nun, ich habe Auszüge von verschiedenen Tabaken, die mit einer unzureichenden Menge des Reagens versetzt waren, mehrere Tage stehen lassen und nicht nur keine Klärung erzielt, sondern sogar nach oftmaligem Filtriren durch sehr dichtes Filtrirpapier Filtrate erhalten, welche stets genau so trübe waren, wie die unfiltrirte Flüssigkeit.

Der Umstand, dass sich aus Lösungen reinen Nicotins das Nicotinquecksilberjodid innerhalb weniger Minuten als schwerer Niederschlag zu Boden setzt, während in filtrirten Tabaksauszügen auch nach vieltägigem Stehen und öfterem Filtriren keine Klärung zu erreichen ist, macht es übrigens wahrscheinlich, dass die Wirkung des Reagens' im letzteren Falle Störungen erleidet.

Hinsichtlich der beiden noch übrigen Methoden von Nessler und Liecke kann ich mich ganz kurz fassen.

Die Nessler'sche Methode unterscheidet sich von der Schlösing'schen nur dadurch, dass letzterer den Tabak mit wässrigem Ammoniak anfeuchtet, während ersterer direct mit ammoniakalischem Aether extrahirt. Die oben hervorgehobenen Uebelstände haften mithin auch dieser Methode an. Ich will noch bemerken, dass auch Nessler argwöhnt, ein Theil seiner Nicotinbestimmungen könne in Folge unvollständiger Austreibung des Ammoniaks unrichtige Resultate ergeben haben. Er sagt nämlich: »Bei den Bestimmungen des Nicotins in grünem Tabak wurde die Prüfung auf Ammoniak versäumt, und es ist sehr leicht möglich, dass bei der grösseren Menge Wasser etwas Ammoniak zurück blieb.« *)

Was endlich die Liecke'sche Methode betrifft, so genügt es, das Urtheil, welches Nessler über dieselbe fällt, hier wiederzugeben.

---

*) Nessler, Der Tabak, seine Bestandtheile und Behandlung p. 149.

Dasselbe lautet:*) »Dieses Verfahren kann keine richtigen Ergebnisse liefern, weil das schwefelsaure Ammoniak in schwefelsäurehaltigem Alkohol löslich ist, folglich alles Ammoniak des Tabaks auch als Nicotin berechnet wurde. Bei Versuchen, die hierüber angestellt wurden, löste sich das neutrale schwefelsaure Ammoniak nicht in Weingeist, sobald man aber etwas Schwefelsäure zusetzte, löste sich eine so erhebliche Menge desselben, dass jedenfalls beim Auslaugen des Tabaks, nach der von Liecke angegebenen Methode, sich alles vorhandene Ammoniak lösen musste.«

II. Eigene Versuche.

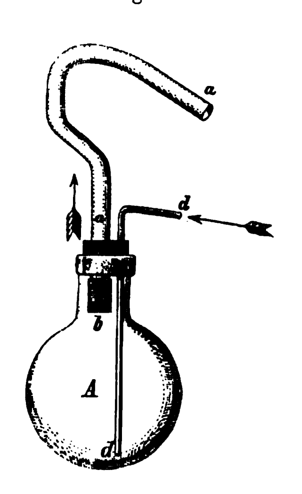
Indem ich nun zur Darstellung meiner eigenen Versuche übergehe, will ich zunächst eine möglichst detaillirte Beschreibung der von mir angewandten Methode der Nicotinbestimmung geben, möglichst detaillirt, weil nach meinen Erfahrungen bei der Beschreibung einer Untersuchungsmethode die Gefahr, zu wenig zu thun, viel näher liegt als die, weitschweifig zu werden. Wie oft wurde nicht ein schönes Verfahren von den nach demselben Arbeitenden für unbrauchbar gehalten, nur weil sich derjenige, welcher es angab, bei seiner Beschreibung zu grosser Kürze befleissigte!

Der Tabak wird zunächst, wenn er noch unbearbeitet ist, entrippt, dann zerschnitten, hierauf bei gelinder Wärme (50—60°) 1—2 Stunden lang getrocknet und schliesslich in ein grobes, möglichst gleichmässiges Pulver verwandelt. (Ueber den durchschnittlichen Wassergehalt so vorgerichteter Tabake siehe Versuch I.) 20 *g* Tabakpulver werden nun in einer geräumigen Porzellanschale unter Gebrauch von Pistill und Spatel mit 10 *cc* einer verdünnten alkoholischen Natronlösung (6 *g* Natronhydrat in 40 *cc* Wasser gelöst und mit 60 *cc* circa 95 procentigem Weingeist versetzt) sorgfältig imprägnirt. Alsdann wird der Tabak, welcher sich nunmehr im Zustande eines mässig feuchten, aber durchaus nicht backenden Pulvers befindet, in eine passende Hülse aus Fliesspapier geschüttet und hierauf mit Aether ausgezogen. Hierzu bedient man sich am zweckmässigsten einer einfachen Extractionsröhre, wie sie von Tollens angegeben wurde, deren weiterer mit dem Rückflusskühler verbundener Theil circa 35 *cm* lang sein muss; der den Aether, etwa 100 *cc*, enthaltende Kolben sei geräumig, d. h. von circa 400 *cc* Inhalt. Bei der Herstellung der Papierhülse verfährt man am

*) A. a. O.

besten so, dass man einen Streifen Fliesspapier von 25—30 *cm* Länge und 10 *cm* Breite auf ein Stück Glasrohr, dessen voller Durchmesser 2 *cm* beträgt, aufrollt, die Papierröhre an der einen Seite schliesst und dann in eine zweite längere Glasröhre von solcher Weite schiebt, dass sich die Hülse nur schwierig darin hin und her bewegen lässt. Nach dem Herausziehen des inneren Glasrohres geht die Einfüllung sehr glatt von statten, doch muss man darauf sehen, dass der Tabak überall möglichst gleich dicht und nicht gar zu locker liegt, damit sich bei der Extraction keine Kanäle bilden. Durch allmähliches, von häufigem Aufklopfen begleitetes Einfüllen wird dieser Anforderung ohne Schwierigkeit Genüge geleistet. Die Hülse wird endlich oben etwas eingedrückt, und der Kühlapparat so gestellt, dass der condensirte Aether in die Vertiefung tropft. Nach zwei, höchstens drei Stunden ist der Tabak erschöpft (vergl. Versuch II). Der Aether wird dann behutsam und nicht ganz vollständig abdestillirt, der Rückstand mit 50 *cc* einer sehr verdünnten Natronlösung (etwa 4 Na Θ H : 1000 *cc* Wasser) versetzt und der Destillation im Dampfstrom unterworfen. (In Betreff des Uebertreibens des Nicotins mittelst Destillation im Dampfstrome vergl. Versuch III). Es ist natürlich durchaus erforderlich, ein etwaiges Ueberspritzen der zu destillirenden Flüssigkeit völlig auszuschliessen. Fig. 1 veranschaulicht die von mir benutzte Vorrichtung. A ist ein kurzhalsiges Rundkölbchen von circa 400 *cc* Inhalt mit verhältnissmässig weiter Mündung. Das aufgesetzte dreimal gebogene Rohr a hat einen Durchmesser von 10 *mm* und trägt an seinem unteren, schräg abgeschnittenen Ende eine doppelte Drahtnetzhülse b, welche durch einen in das Rohr geklemmten Draht in etwa 1 *cm* Entfernung vom Rohrende festgehalten wird, so zwar, dass sie letzteres nirgends berührt. d ist das Dampfrohr. Die ganze Destillation wird möglichst energisch und in der Weise betrieben, dass gegen das Ende der Kölbcheninhalt noch etwa 25 *cc* beträgt; ferner ist es zweckmässig, um ein Ueberschäumen zu verhüten, den Dampf erst zuströmen zu lassen, wenn die nicotinhaltige Flüssigkeit schon einige Minuten ge-

Fig. 1.



kocht hat. Je 100 *cc* des Destillates werden gesondert aufgefangen und titrirt. Nur bei sehr nicotinreichen Tabaken ist es nöthig, mehr als 400 *cc* abzudestilliren, und selbst bei diesen enthalten die vierten 100 *cc* nur noch einige Milligramme Nicotin. (Vergl. hierzu Versuch IV). Man titrirt wohl am zweckmässigsten mit Schwefelsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator. (Zur Prüfung der ganzen Methode vergl. den Versuch V).

Ich gehe nun zur Beschreibung der Versuche über, welche ich zur Prüfung meiner Methode angestellt habe.

Versuch I. Bekanntlich bestimmt man den Wassergehalt von vegetabilischen Substanzen meistens in der Weise, dass man dieselben im Wasserstoffstrom einer Temperatur von 100° aussetzt. Genau übereinstimmende Resultate lassen sich, wie Karl Virchow*) gezeigt hat, auch nach dieser Methode nicht erzielen; dagegen hat derselbe durch Trocknung über Schwefelsäure bei durchgehendem Wasserstoffstrom hinlänglich übereinstimmende Zahlen erhalten. Beim Tabak würde die gebräuchliche Methode noch weit fehlerhaftere Resultate geben, als bei den meisten anderen Vegetabilien, einerseits wegen seines bedeutenden Gehalts an krystallwasserhaltigen Salzen und dann wegen der bei 100° schon sehr merkbaren Flüchtigkeit auch des gebundenen Nicotins. Wenn ich bei meinen Nicotinbestimmungen die am Schlusse dieser Abhandlung mitgetheilten Procentzahlen auf den zwei Stunden bei 50° getrockneten Tabak berechnet habe, so bin ich dabei von der Ansicht ausgegangen, dass es ziemlich gleichgültig sei, ob man von völlig trocknem oder von einem noch wenige Procente Wasser enthaltenden Material ausgehe, weil nicht nur bei verschiedenen Jahrgängen einer und derselben Tabakssorte, sondern auch innerhalb des nämlichen Jahrganges, ja sogar derselben Packung so bedeutende Schwankungen im Nicotingehalt statthaben, dass die absolute Genauigkeit der Wasserbestimmung werthlos wird. Uebrigens habe ich, um den ungefähren durchschnittlichen Wassergehalt eines zwei Stunden bei 50° getrockneten Tabaks zu ermitteln, mehrere möglichst verschiedenartige Sorten in dem Zustande, in welchem dieselben zur Nicotinbestimmung verwandt waren, der Einwirkung einer durch Schwefelsäure trocken gehaltenen Wasserstoffatmosphäre bis zur Gewichtsstetigkeit überlassen.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

---

*) Karl Virchow, Inaugural-Dissertation. Göttingen 1880, p. 28.

2,1800 g	Brasil	verloren an Gewicht 0,1173 g	= 5,38 %
5,0289 «	Virginia	« « « 0,1640 «	= 3,26 «
2,1746 «	Manilla	« « « 0,1063 «	= 4,89 «
3,1400 «	Havanna	« « « 0,1318 «	= 4,20 «
4,5100 «	Seedleaf	« « « 0,1800 «	= 3,99 «
4,1270 «	Havanna	« « « 0,1865 «	= 4,52 «
3,0470 «	Havanna	« « « 0,1370 «	= 4,57 «

Versuch II. Um die Richtigkeit meiner obigen Behauptung, dass die Extraction des Tabaks in höchstens 3 Stunden vollendet sei, zu erweisen, habe ich eine sehr nicotinreiche Tabakssorte (Virginia) einer zweimaligen, je 3stündigen Extraction mit Aether unterworfen. Während die erste Extraction einen Nicotingehalt von 4,88 % ergab, konnte bei der zweiten Nicotin nicht mehr deutlich nachgewiesen werden. Uebrigens zeigen auch die übereinstimmenden Resultate der zahlreichen Parallel-Nicotinbestimmungen (s. u.), dass eine 3stündige Extraction unter allen Umständen genügt. Man kann sich übrigens leicht von der Nicotinfreiheit des extrahirten Tabaks überzeugen, dadurch dass man denselben mit Wasser, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, behandelt und eine kleine Menge des filtrirten Auszuges auf einem Uhrgläschen mit einem Tropfen neutraler Kaliumquecksilberjodidlösung zusammenbringt. Bei Gegenwart der geringsten Nicotinmenge entsteht ein deutlicher weisslicher Niederschlag. Zahlreiche von mir in dieser Art vorgenommene Prüfungen ergaben stets negative Resultate.

Versuch III. Die Zuverlässigkeit der Annahme, dass sich das Nicotin vermittelst eines Wasserdampfstromes vollständig übertreiben lasse, habe ich durch folgende Versuche erwiesen.

1. 1,0 *g* Nicotin (von Trommsdorff bezogen) wurde in Wasser gelöst, die Lösung auf 100 *cc* aufgefüllt und das Nicotin durch Titration bestimmt. Die Titration wurde hier, wie überall mit einer Schwefelsäurelösung, welche im Liter 6,6912 *g* SO_3 enthielt, ausgeführt. 1,0 *cc* dieser Säure sättigte mithin 0,0271 *g* Nicotin.

Es erforderten 15 *cc* der Nicotinlösung:

a) 5,15 *cc* b) 5,15 *cc* Schwefelsäure = 0,13956 *g* Nicotin.

Es enthielt also 1,0 *g* des Trommsdorff'schen Nicotins 0,9304 *g* reines Nicotin.

2. Es wurde nun zunächst die mit verdünnter Natronlauge versetzte Nicotinlösung direct destillirt, und zwar wurden

a) 15,0 *cc* derselben, welche also 0,13956 *g* Nicotin enthielten, auf

75 *cc* verdünnt, dann auf circa 10 *cc* abdestillirt und dies nach dem jedesmaligen Wiederauffüllen auf circa 75 *cc* noch zweimal wiederholt. Die Titration der 3 Destillate lieferte folgendes Resultat:

Destillat	I.	erforderte	4,6 *cc* SO_3
«	II.	«	0,8 « «
«	III.	«	0,2 « «
		Summa	5,6 *cc* SO_3 = 0,15122 *g* Nicotin.

b) 15,0 *cc* der Lösung wurden auf 120 *cc* aufgefüllt, je 100 *cc* abdestillirt und dies noch dreimal wiederholt:

Destillat	I.	erforderte	3,3 *cc* SO_3
«	II.	«	1,7 « «
«	III.	«	0,4 « «
«	IV.	«	0,2 « «
		Summa	5,6 *cc* SO_3 = 0,15122 *g* Nicotin.

3. Bessere Resultate lieferte die Destillation im Wasserdampfstrom, wodurch also die, namentlich bei Gegenwart von noch viel Nicotin, zu fürchtende Concentrirung der Natronlauge vermieden wurde:

a) 15,0 *cc* der Nicotinlösung wurden auf 50 *cc* verdünnt, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, und im Dampfstrom destillirt, so zwar, dass die vom Nicotin befreite Flüssigkeit am Schlusse noch etwa 25 *cc* betrug:

Destillat	I.	(50 *cc*)	erforderte	2,3 *cc* SO_3
«	II.	«	«	1,8 « «
«	III.	«	«	0,8 « «
«	IV.	«	«	0,3 « «
«	V.	«	«	0,1 « «
			Summa	5,3 *cc* SO_3 = 0,14363 *g* Nicotin.

b) wie sub a), nur je 100 *cc* abdestillirt:

Destillat	I.	(100 *cc*)	erforderte	3,95 *cc* SO_3
«	II.	«	«	1,00 « «
«	III.	«	«	0,20 « «
«	IV.	«	«	0,05 « «
			Summa	5,20 *cc* SO_3 = 0,14092 *g* Nicotin.

Versuch IV. Zur Bestätigung meiner obigen Behauptung, dass es nur bei sehr nicotinreichen Tabaken nöthig sei, mehr als 400 *cc* abzudestilliren, und dass selbst bei diesen die vierten 100 *cc* nur noch einige Milligramme Nicotin enthielten, theile ich im Folgenden die bei einigen Nicotinbestimmungen erhaltenen Zahlendaten in extenso mit:

1. Zur Bestimmung verwandt: 20 *g* Kentucky.

Destillat I.	erforderte	28,0 *cc*	$S\Theta_3$
« II.	«	4,2 «	«
« III.	«	1,0 «	«
« IV.	«	0,3 «	«
« V.	«	0,0 «	«

Summa 33,5 *cc* $S\Theta_3$ = 0,90785 *g* Nicotin = 4,54 %.

2. Zur Bestimmung verwandt: 20 *g* Virginia.

Destillat I.	erforderte	26,4 *cc*	$S\Theta_3$
« II.	«	4,0 «	«
« III.	«	1,0 «	«
« IV.	«	0,4 «	«
« V.	«	0,0 «	«

Summa 31,8 *cc* $S\Theta_3$ = 0,86178 *g* Nicotin = 4,31 %.

3. Zur Bestimmung verwandt: 20 *g* Brasil.

Destillat I.	erforderte	15,1 *cc*	$S\Theta_3$
« II.	«	3,0 «	«
« III.	«	0,35 «	«
« IV.	«	0,0 «	«

Summa 18,45 *cc* $S\Theta_3$ = 0,49999 *g* Nicotin = 2,50 %.

Versuch V. Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche wurden zu dem Zwecke angestellt, um die bei der Nicotinbestimmung in Anwendung kommenden einzelnen Operationen auf ihre Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit zu prüfen. Ich werde nun die Untersuchungen beschreiben, welche ich zur Controlirung der ganzen Methode ausgeführt habe.

Es wurden zu diesem Ende drei Parallelversuche angestellt, welche das Gemeinsame haben, dass eine grössere in wässeriger Lösung befindliche Nicotinmenge zunächst durch Titration und dann nach der Isolirung des Nicotins gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Die Isolirung geschah in der Weise, dass die Nicotinlösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bis zur Syrupdicke eingedampft und dann unter sorgfältiger Abkühlung mit Aetzkalk im Ueberschuss versetzt wurde. Die so erhaltene pulverige Masse wurde dann mit Aether ausgezogen, letzterer vorsichtig abdestillirt, und die rückständige Flüssigkeit, nachdem sie circa 10 Stunden bei durchgehendem Wasserstoffstrom auf etwa 70° erwärmt war, als Rohnicotin gewogen. Das Rohnicotin wurde dann

ebenfalls in einer Wasserstoffatmosphäre der fractionirten Destillation unterworfen, und zwar wurden die einzelnen Fractionen sowie der Rückstand erst gewogen und dann ihr Nicotingehalt maassanalytisch bestimmt. Alle drei Fractionirungen verliefen in der Weise, dass der Siedepunkt zuerst langsam bis etwa 110° stieg, dann plötzlich mit einem Schlage auf 241° emporschnellte und bis zum Ende der Destillation 243° nicht überstieg. Schliesslich bemerke ich noch, dass bei der nachfolgenden Mittheilung der Ergebnisse, welche die drei Parallelversuche geliefert haben, von drei verschiedenen Differenzen die Rede ist, die ich kurz als Diff. 1., 2. und 3. bezeichnen will. Diff. 1. stellt den Verlust an reinem Nicotin dar, welcher bei der Isolirung desselben stattgefunden hat; Diff. 2. denjenigen an Rohnicotin, welcher bei der Fractionirung durch Verdampfung eintrat — es wurde nämlich aus nahe liegenden Gründen nur ein ganz kleines Kühlrohr vorgelegt —, Diff. 2. ist also Rohnicotin minus dem gesammten Fractionsproduct; Diff. 3. endlich habe ich die Zahl genannt, welche durch Subtraction des Gewichts der zweiten Fraction (Sdp. 241—243°), also des wiedererhaltenen reinen Nicotins von dem des angewandten bei den Versuchen A. und C. durch Titration, bei Versuch B. auch gewichtsanalytisch bestimmten Nicotins erhalten wird.

Ich gehe jetzt zur Mittheilung der bei den drei Versuchen gewonnenen Zahlendaten über.

A. Eine grössere Menge Virginiatabak wurde mit reinem Aether extrahirt, wobei wohl ein Theil des gebundenen Nicotins in Lösung geht, nicht aber Ammonsalze. Die Titration der auf die oben beschriebene Weise durch Destillation im Dampfstrom erhaltenen Nicotinlösung ergab folgendes Resultat:

Destillat I. betrug 500 *cc* 50 *cc* erforderten 22,8 *cc* SO_3
« II. « 500 « 50 « « 5,0 « «

1,0 *cc* SO_3 entspricht 0,02710 *g* Nicotin
27,8 « « « 0,754338 *g* «

Mithin enthält das Gesammt-Destillat von 1000 *cc* 7,54338 *g* Nicotin.

An unfractionirtem Rohnicotin wurden erhalten 7,9780 *g*.

Diese ergaben nach der Fractionirung:

1. Fraction (bis 241°)	=	1,2400 *g*
2. « (241—243°)	=	6,2370 «
Rückstand	=	0,4310 «
Summa	=	7,9080 *g*.

Die Titration der 3 Portionen ergab folgende Nicotinmengen:

1. Fraction	=	0,1052 *g*
2. «	=	6,2318 «
Rückstand	=	0,3678 «
Summa	=	6,7048 *g*.

Hieraus berechnen sich die 3 Differenzen folgendermaassen:

Diff. 1.	= (7,5434—6,7048)	= 0,8386 *g*	=	11,12 %
« 2.	= (7,9780—7,9080)	= 0,0700 «	=	0,88 «
« 3.	= (7,5434—6,2318)	= 1,3116 «	=	17,38 «

B. Es war nun festzustellen, ob der bei Versuch A. sich ergebende Verlust von 11 resp. 17 % nur eine Folge der umständlichen Isolirung des Nicotins sei, oder ob die ursprüngliche Titration im Destillate falsche Resultate geliefert habe. Zu diesem Zwecke wurde der grösste Theil des bei Versuch A. erhaltenen reinen Nicotins ebenfalls in der oben angegebenen Weise behandelt. Die hierbei erhaltenen Zahlendaten sind die folgenden:

Angewandt: 6,1366 *g* reines Nicotin.

An unfractionirtem Rohnicotin wurden erhalten: 6,8420 *g*.

Dieselben ergaben nach der Fractionirung:

1. Fraction (bis 241°)	=	1,3030 *g*
2. « (241—243°)	=	4,9360 «
Rückstand	=	0,5741 «
Summa	=	6,8131 *g*.

Die Titration der 3 Portionen ergab folgende Nicotinmengen:

1. Fraction	=	0,0434 *g*
2. «	=	4,9300 «
Rückstand	=	0,4841 «
Summa	=	5,4575 *g*.

Hieraus berechnen sich folgende drei Differenzen:

Diff. 1.	= (6,1366—5,4575)	= 0,6791 *g*	=	11,07 %
« 2.	= (6,8430—6,8131)	= 0,0289 «	=	0,42 «
« 3.	= (6,1366—4,9300)	= 1,2066 «	=	19,66 «

C. Den dritten Versuch stellte ich in der Weise an, dass ich zunächst eine exacte Nicotinbestimmung in grösserem Maassstabe ausführte und dann die titrirten Flüssigkeiten in der mitgetheilten Weise behandelte.

Es wurden zu dem Ende 200 *g* Virginiatabak mit 100 *cc* der ver-

dünnten alkoholischen Natronlösung imprägnirt und dann in 7 Portionen mit Aether extrahirt. Die Titration der Destillate, natürlich mit aliquoten Theilen ausgeführt, ergab folgendes Resultat:

Destillat I.	(1000 *cc*)	=	338,0 *cc* SO_3
« II.	(250 «)	=	6,5 « «
« III.	(200 «)	=	1,0 « «
« IV.	(100 «)	=	0,5 « «
	Summa	=	346,0 *cc* SO_3

1 *cc* SO_3 = 0,0271 *g* Nicotin
36 « « = 9,3766 « « = 4,69 %.

Von dem Gesammtdestillate (1550 *cc*) wurden 1460 *cc* entsprechend 8,8322 *g* Nicotin der weiteren Behandlung unterworfen. Es wurden erhalten an unfractionirtem Rohnicotin: 8,8600 *g*.

Das Resultat der Fractionirung war folgendes:

1. Fraction	(bis 241°)	= 0,9820 *g*
2. «	(241—243°)	= 7,0080 «
Rückstand		= 0,4780 «
	Summa	= 8,4680 *g*.

Die Titration der drei Portionen ergab an Nicotin:

1. Fraction	= 0,4841 *g*
2. «	= 7,0060 «
Rückstand	= 0,4736 «
Summa	= 7,9637 *g*.

Hieraus berechnen sich die drei Differenzen, wie folgt:

Diff. 1.	= (8,8322—7,9637)	= 0,8685	=	9,83 %
« 2.	= (8,8600—8,4680)	= 0,3920	=	4,42 «
« 3.	= (8,8322—7,0060)	= 1,8262	=	20,68 «

Wie man sieht, ist bei diesem Versuche der durch das Fractioniren bewirkte Verlust erheblich grösser, wie bei Versuch A. und B. Wenn nichtsdestoweniger die Differenzen 1. und 3. mit den aus den Versuchen A. und B. berechneten befriedigend übereinstimmen, so ist es um so mehr gestattet, die durch diesen Versuch gewonnenen Resultate als genügenden Beweis für die Brauchbarkeit der zu prüfenden Methode anzusehen.

Schliesslich theile ich noch die Ergebnisse einiger Elementaranalysen mit, welche ich von dem bei Versuch C. erhaltenen Nicotin ausgeführt habe.

I.	0,2022 *g* Nicotin gaben	0,5483 *g* CO_2	und	0,01884 *g* H.	
II.	0,1293 « « «	0,3495 « «	«	0,01089 « «	
III.	0,1435 « « «	0,02463 *g* N.			
IV.	0,1680 « « «	0,02883 « «			
V.	0,1728 « « «	0,02940 « «			

Hieraus berechnen sich folgende procentische Werthe:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	73,95	73,72	—	—	--
H =	9,32	9,36	—	—	—
N =	—	—	17,16	17,16	17.06

Die Formel des Nicotins verlangt:

$$C_{10} = 74,08\ \%$$
$$H_{14} = 8,64\ «$$
$$N_2 = 17,28\ «$$

Die hohen Zahlen für Wasserstoff sind mir nicht recht erklärlich, sie haben aber jedenfalls in nebensächlichen Umständen ihre Ursache.

Versuch VI. Schliesslich habe ich den Versuch, mittelst dessen Schlösing seine Methode der Nicotinbestimmung geprüft hat, unter einigen Modificationen wiederholt. Die Resultate, welche ich dabei erhalten habe, sind nicht eben sehr befriedigend, und zwar glaube ich zeigen zu können, dass der Versuch, so wie ihn Schlösing angestellt hat, nicht wohl zuverlässige Resultate liefern kann. Das von mir und im wesentlichen auch von Schlösing angewandte Verfahren besteht nämlich im Folgenden:

Der auf die beschriebene Weise aus dem Tabak gewonnene ätherische Auszug wird mit einer Lösung von Oxalsäure in 95procentigem Weingeist versetzt, (Schlösing spricht merkwürdigerweise von einer ätherischen Oxalsäurelösung, während Oxalsäure doch in Aether so gut wie unlöslich ist), wodurch sofort Nicotin- resp. Ammonoxalat gefällt wird. Der Niederschlag setzt sich ziemlich schnell ab und bildet nach 12stündigem Stehen einen festen Krystallkuchen, von welchem sich die überstehende Flüssigkeit völlig klar abgiessen lässt. Der Niederschlag wird, nachdem er mit Aether gewaschen ist, in möglichst wenig warmen Wassers gelöst, etwas Natronlauge zugesetzt und dann unter sorgfältiger Abkühlung mit einem Gemisch von Aetzkalkpulver und Seesand gemischt. Die so erhaltene halbtrockene Masse wird mit Aether wiederholt ausgezogen, der Aetherauszug, wenn nöthig, filtrirt, und der Aether

vorsichtig und nicht ganz vollständig abdestillirt. Der Rückstand wird im Exsiccator bis zur annähernden Gewichtsconstanz getrocknet.

Ich habe nun in zwei Tabakssorten je zwei Nicotinbestimmungen ausgeführt, einmal nach meiner Methode und dann nach dem so eben beschriebenen Verfahren. Es wurden dabei die folgenden nicht sehr befriedigenden Resultate erhalten.

I. a) Angewandt 19,920 *g* Elsässer Tabak.
Verbraucht: 13,7 *cc* $S\Theta_3$ = 0,37127 *g* Nicotin = 1,86 %.

b) Angewandt 27,796 *g* Elsässer Tabak.
Erhalten: 0,4585 *g* Nicotin = 1,64 %.

II. a) Angewandt 17,920 *g* Havanna-Tabak.
Verbraucht: 12,65 *cc* $S\Theta_3$ = 0,34155 *g* Nicotin = 1,91 %.

b) Angewandt 20,910 *g* Havanna-Tabak.
Erhalten: 0,4045 *g* Nicotin = 1,93 %.

Die Prüfung der gewichtsanalytisch bestimmten Nicotinmengen auf ihre Reinheit lieferte nun folgende Resultate:

Die Elementaranalyse der sub I. erhaltenen Nicotinmenge ergab folgende Zahlen:

0,3890 *g* Nicotin lieferten 1,0765 *g* $C\Theta_2$ und 0,2985 *g* H_2O
d. i. C = 75,60 % H = 8,53 %.

Diese Zahlen stimmen merkwürdigerweise ziemlich genau mit den von Schlösing erhaltenen (C = 75,31 % H = 8,75 %), nicht aber mit den der Formel des Nicotins $C_{10}H_{14}N_2$ entsprechenden (C = 74,08 % H = 8,64 %) überein, wenigstens nicht die wichtigste Zahl für C.

Die sub II. erhaltene Nicotinmenge wurde maassanalytisch untersucht:

Sie erforderte 13,0 *cc* $S\Theta_3$ = 0,3523 *g* Nicotin = 1,68 %
der angewandten Tabakmenge.

Wie man sieht, ist mit diesen Resultaten nichts anzufangen, und es ist nicht recht zu verstehen, wie Schlösing sich mit einer solchen Prüfung seiner Methode zufrieden geben konnte. Die sub II. erhaltene Nicotinmenge liess übrigens auch durch ihr Aussehen sofort ihre Unreinheit erkennen. Aus derselben schieden sich nämlich nach dem Abdunsten des Aethers kleine krystallinische Flitterchen aus, mit deren Untersuchung ich mich noch weiter beschäftigen werde. Vielleicht sind dieselben identisch mit den von Henry und Boutron erhaltenen Kryställchen (s. oben), welche dieselben irrthümlicher Weise für reines Nicotin hielten.

Anhang.

Es seien hier noch zwei Versuche mitgetheilt, welche allerdings mit dem Gegenstande dieser Arbeit in einem weniger festen Zusammenhange stehen, wie die bisher beschriebenen, deren Resultate aber immerhin nicht ohne Interesse sein dürften.

Erster Versuch. Zur Anstellung dieses Versuches wurde ich durch den Gedanken veranlasst, dass es in Anbetracht der leichten Uebertreibbarkeit des Nicotins mittelst Destillation im Dampfstrome vielleicht möglich sei, dasselbe unmittelbar aus dem mit Natronlauge schwach alkalisch gemachten und von Ammoniak durch längeres gelindes Erwärmen befreiten Tabak zu gewinnen.

Zu dem Ende wurden 150 *g* Virginia, welcher 4,69 % Nicotin enthielt, mit der genügenden Menge der alkoholischen Natronlösung versetzt, und nach 24stündigem Stehen bei 60° circa 750 *cc* Wasser hinzugegeben. Es wurde hierauf wie gewöhnlich im Dampfstrome destillirt. Die Titration der Destillate lieferte folgende Resultate:

Destillat	I.	(1000 *cc*)	erforderte	362,8 *cc* SO_3
«	II.	(250 «)	«	19,9 « «
«	III.	(100 «)	«	6,6 « «
«	IV.	(100 «)	«	4,2 « «
«	V.	(100 «)	«	2,5 « «
«	VI.	(100 «)	«	2,0 « «

Summa = 398,0 *cc* SO_3 = 10,7858 *g* Nicotin
= 7,20 %.

Das Gesammtdestillat, einschliesslich der zu den verschiedenen Titrirungen verwendeten Mengen, wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure eingedampft und dann genau so behandelt, wie es oben (Versuch V.) beschrieben ist.

An unfractionirtem Rohnicotin wurden auf diese Weise erhalten 6,2677 *g*.

Dieselben ergaben nach der Fractionirung:

1. Fraction	(bis 241°)	= 1,5600 *g*
2. «	(241—243°)	= 3,8800 «
Rückstand		= 0,8010 «
	Summa	= 6,2410 *g*.

Die Titration der 3 Portionen ergab folgende Nicotinmengen:

1. Fraction = 0,0936 *g* Nicotin
2. » = 3,8723 » »
Rückstand = 0,5018 » »
Summa = 4,4677 *g* Nicotin in 150 *g* Tabak
= 2,98 % statt 4,78 %.

Hieraus berechnen sich folgende Differenzen:
Diff. 1. = (10,7858—4,4677) = 6,3181 *g* = 58,58 %
» 2. = (6,2677—6,2410) = 0,0267 » = 0,42 »
» 3. = (10,7858—3,8723) = 6,9135 » = 64,10 »

Die directe Destillation liefert mithin völlig unbrauchbare Resultate. Entweder wird einerseits das Ammoniak nicht vollständig aus dem Tabak ausgetrieben durch das 24stündige Erwärmen auf 60°, und andrerseits nur ein Theil des Nicotins aus dem Tabak gewonnen — oder aber es findet eine partielle Zersetzung des Nicotins in Basen mit einem Stickstoffatom im Molekül statt.

Ich füge noch hinzu, dass auch die Ersetzung des Natrons durch Magnesia keine besseren, vielmehr völlig analoge Resultate lieferte. In 12,2955 *g* Virginia wurden nämlich 0,9437 *g* Nicotin = 7,67 % gefunden, während eine nach meiner Methode ausgeführte Nicotinbestimmung einen Gehalt von 4,88 % ergab.

Zweiter Versuch. Es findet sich bei verschiedenen Autoren die Angabe, dass reiner Aether kein Nicotin aus dem Tabak auszöge, sondern dass dasselbe, um durch Aether extrahirbar zu werden, erst durch Zusatz einer stärkeren Base in Freiheit gesetzt werden müsse. Es ist dies aber, allgemein ausgesprochen, durchaus nicht richtig, und wenn Nessler*) in der tabellarischen Uebersicht seiner Tabakanalysen neben den Nicotingehalten noch eine besondere, »Fett« überschriebene Rubrik aufführt, in welcher die Gewichtsmengen der durch Aether allein ausziehbaren Stoffe verzeichnet sind, so ist das, wenigstens soweit es sich um fermentirte Tabake handelt, also jedenfalls bei den amerikanischen, geradezu ein Fehler. Ueberdies ist der Name »Fett« höchst unglücklich gewählt, denn der Aether entzieht dem Tabak vorwiegend harzige Stoffe; das Fett spielt dabei eine sehr untergeordnete Rolle.

Um zu bestimmen, wie viel Nicotin einem beliebigen fermentirten Tabak durch Aether allein entzogen würde, habe ich Kentucky zunächst mit reinem Aether und dann auf die gewöhnliche Weise nach vorhergegangener Versetzung mit alkoholischer Natronlauge extrahirt. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

*) Nessler, Der Tabak, seine Bestandtheile etc. p. 11.

Angewandt: 13,489 *g* Kentucky (Nicotingehalt = 4,53 %).

1) Extraction mit Aether ohne voraufgegangene Versetzung mit alkoholischer Natronlauge

Destillat I.	erforderte	6,80 *cc*	SO_3
« II.	«	2,50 «	«
« III.	«	0,90 «	«
« IV.	«	0,20 «	«

Summa = 10,4 *cc* SO_3 = 0,28184 *g* Nicotin = 2,09 %.

2) Extraction mit Aether nach voraufgegangener Versetzung mit alkoholischer Natronlauge

Destillat I.	erforderte	8,20 *cc*	SO_3
« II.	«	2,80 «	«
« III.	«	0,95 «	«
« IV.	«	0,15 «	«

Summa = 12,10 *cc* SO_3 = 0,32791 *g* Nicotin = 2,43 %.

Im Ganzen (2,09 + 2,43) = 4,52 % Nicotin.

Es wurde mithin die Hälfte des Gesammt-Nicotins durch Aether allein ausgezogen.

III. Nicotinbestimmungen.

Ich theile zum Schlusse eine Reihe von Nicotinbestimmungen mit, welche ich nach meiner Methode ausgeführt habe. Die zahlreichen Parallelbestimmungen zeigen, dass dieselbe an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Ferner sind daraus die folgenden Sätze, deren Gültigkeit man bis jetzt noch nicht erkannt zu haben scheint, unmittelbar abzuleiten:

Der Nicotingehalt vieler (wahrscheinlich aller) Tabakssorten schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen, so dass die sich vielfach in der Literatur findenden bestimmten Zahlenangaben über den Nicotingehalt dieser oder jener Tabakssorte völlig werthlos sind; sie geben weiter nichts an, als den Nicotingehalt der untersuchten Tabaksprobe.

Der Nicotingehalt einer Tabakssorte — auch dies wird man wohl ganz allgemein fassen dürfen — variirt nicht nur nach den verschiedenen Ernten, es finden sich vielmehr erhebliche Unterschiede auch innerhalb des nämlichen Jahrganges, der nämlichen Partie, ja sogar innerhalb einer und derselben Packung.*)

*) Es muss hier darauf hingewiesen werden, dass Tabaksblätter, welche in der nämlichen Packung enthalten sind, dessen ungeachtet von Pflanzen herstammen können, die, wenn auch nicht unter ungleichen klimatischen Verhältnissen, doch auf sehr verschiedenen Bodenarten gewachsen sind.

Bei den fermentirten Tabaken scheint ein gewisser Zusammenhang zwischen Nicotin- und Saftreichthum zu bestehen, so dass im Allgemeinen die trocknen dünnen, sogenannten strohigen Tabaksblätter relativ nicotinarm, die dicken saftreichen, sogenannten fettigen oder schmalzigen nicotinreich sind.

A. Rohtabake.

Lfde. Nr.	Name des Tabaks.	Marke des Tabaks	Bestimmung I.	Bestimmung II.	Mittel	Bemerkungen.	Beschaffenheit des Blattes.
			%	%	%		
1	Virginia	D.	4,88	4,69	4,78	Fass I.	Sehr saftig und dick.
2	„	D.	4,32	4,31	4,31	„ II.	dto.
3	Kentucky	F.	4,54	4,52	4,53	—	dto.
4	Sumatra	M.	4,15	4,10	4,12	—	Ziemlich dick, sehr saftig.
5	Seedleaf	W & J.	3,77	3,70	3,73	Ernte 1876	Sehr dick und saftig.
6	Seedleaf	W & J.	3,01	—	3,01	Ernte 1877	dto.
7	Havanna	—	2,98	3,08	3,03	aus einer Serone	Saftig, ziemlich dick.
8	„	—	1,96	1,87	1,91	aus einer Serone	Weit weniger saftreich.
9	Brasil	S. G. G. Patent	2,78		2,78	—	Sehr saftig und dick.
10	Brasil Felix	Patent fino	2,33	2,23	2,28	1874 Ernte	Saftig, ziemlich dick.
11	„	„	,59		1,59	1875 Ernte	Ziemlich trocken und dünn.
12	„	„	25		1,25	1876 Ernte	dto.
13	„	„	1,48		1,48	1877 Ernte	dto.
14	„	„	2,73		2,73	1878 Ernte	Dick und saftig.
15	Brasil	Beça Leithe	1,07	1,21	1,14	—	Trocken.
16	Brasil	Candido	1,47	—	1,47	aus einem Packen	Ziemlich trocken und dünn.
17	„	„	2,78	—	2,78	aus einem Packen	Saftreich und dicker.
18	Java	—	2,67	2,56	2,6	—	Saftig und dick.
19	Samsoun (türk. Tabak)	—	2,47	2,55	2,51	—	Saftig.
20	Elsässer	—	1,91	—	1,91	aus einem Ballen	Ziemlich saftig und dick.
21	„	—	0,92	--	0,92	aus einem Ballen	Trocken.
22	Maryland	K.	1,23	29	1,26	—	Ziemlich trocken und dünn.
23	Maryland Scrubs	G.	1,18	1, 7	1,17	—	Sehr trocken und dünn.
24	Carmen	K & L	1,21	6	1,18	—	Trocken.
25	Ohio Bay	F.	1,12	1,01	1,06	—	dto.
26	Ambalema	—	1,17	1,18	1,17	—	Sehr trocken und dünn.
27	Domingo	H.	0,78	0,86	0,82	—	dto.
28	Ohio	M.	0,70	0,66	0,68	—	dto.

B. Rauchtabak.*)

Lfde. Nr	Bezeichnung der Sorte.	Preis des Paquets	Bestimmung I.	Bestimmung II.	Mittel	Bemerkungen.
		Pf.	%	%	%	
29	Mélange	180	0,86	—	0,86	Fabrik I.
30	Canaster	120	0,58	0,54	0,56	Fabrik I.
31	No. 1.	100	1,32	—	1,32	Fabrik I.
32	No. 2.	80	0,46	0,42	0,44	Fabrik I.
33	—	180	0,51	—	0,51	Fabrik II.
34	—	120	0,64	—	0,64	Fabrik II.
35	—	100	1,08	—	1,08	Fabrik II.
36	—	80	0,63	—	0,63	Fabrik II.

Vorstehende Arbeit wurde in dem hiesigen unter Leitung des Herrn Dr. L. Janke stehenden »chemischen Laboratorium der Sanitätsbehörde« ausgeführt. Ich ergreife mit Freuden die Gelegenheit, Herrn Dr. Janke für seine liberale Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Bremen, 1880.

Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten.

Von

Fr. Böckmann.

Die Methoden von Lunge**) und Fresenius***) haben bekanntlich dem Mangel einer hinlänglich genauen und rasch ausführbaren Bestimmung des Schwefelgehaltes der Pyrite abgeholfen. Als eine dritte, ebenfalls recht befriedigende Resultate gebende Methode empfehle ich das Aufschliessen mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron †) in folgender Modification.

*) Die Rauchtabake werden im Verlaufe der Fabrikation eines grossen Theils ihres Nicotingehaltes beraubt, und zwar hauptsächlich in Folge des sogenannten Darrprocesses, welcher in einer kurzen, aber starken Erhitzung des fortwährend bewegten Tabaks besteht.

**) Lunge, Handbuch der Sodaindustrie. Bd. I, p. 92.

***) Diese Zeitschrift **16**, 335.

†) Vergl. hierzu die Mittheilung von B. Deutecom in dieser Zeitschrift **20**, 313. D. Red.

0.5 *g* fein gepulverter Pyrit (ein Beuteln ist nicht absolut nothwendig) werden in einer grossen Platinschale mit 25 *g* der bekannten Mischung von 6 Thln. kohlensaurem Natron nnd 1 Thl. chlorsaurem Kali mittelst eines Platinspatels vermengt und das Gemenge durch gelindes Reiben mit einem an einem hölzernen Stiel befestigten Achatpistill noch zu einem innigeren gemacht. Alsdann schmelzt man über dem Gebläse.

Die wässerige Lösung der Schmelze wird, um Verspritzen sicher zu vermeiden, zunächst in ein Becherglas gegossen und von da in ein hohes, überschüssige Salzsäure enthaltendes zweites Becherglas filtrirt. Nach dem Auswaschen wird die erwärmte Lösung mit heissem Chlorbaryum gefällt, einige Zeit auf dem Sandbade gelinde erwärmt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar geworden ist, und alsdann direct filtrirt.

Nach demselben Verfahren werden schon längst in Schwefelsäurefabriken die Kiesabbrände auf ihren Schwefelgehalt untersucht. Ich nehme etwa 2 *g* fein gepulverte Abbrände auf 20—25 *g* der Chloratmischung.

Die Chloratmethode ist also, was ich ausdrücklich betonen will, so ziemlich in derselben Modification, wie ich sie soeben beschrieben habe, für die Schwefelbestimmung der Kiesabbrände in einigen Fabriken schon im Gebrauch. Die so nahe liegende Anwendung derselben bei der Schwefelbestimmung der Pyrite, der Gesammtschwefelbestimmung der Laming'schen Masse u. s. w. möchte ich durch diese Notiz in Anregung gebracht haben. Die letztgenannte Bestimmung erfolgt mit der Chloratmethode hinlänglich genau und beweist also die Möglichkeit, freien Schwefel in ansehnlichen Mengen (bis zu etwa 25 % in der Laming'schen Masse) exact mit derselben zu bestimmen. Ueberhaupt kann ich die Chloratmethode in der beschriebenen Modification sehr empfehlen. Ich wende sie fast ausschliesslich bei den verschiedensten Schwefelbestimmungen an, ohne dass sie mich bis jetzt schon einmal im Stiche gelassen hätte.

Brüssel, im August 1881.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Krystallanalyse. O. Lehmann*) macht darauf aufmerksam, dass die Krystallformen, viel mehr aber noch die Wachsthumsformen, welche bei der Bildung der Krystalle auftreten und die bekanntlich ja von der Natur der krystallisirenden Substanz abhängig sind, so verschieden und für die einzelnen Substanzen so charakteristisch seien, dass die Bestimmung derselben als ein sehr gutes Hülfsmittel zur Erkennung der chemischen Natur einer Substanz benutzt werden könne. Besonders glaubt er die Methode bei organischen Körpern und in Fällen, wo nur sehr geringe Mengen der Substanz vorliegen, empfehlen zu sollen. Er beschreibt dann näher ein zur Beobachtung von Wachsthumserscheinungen sehr zweckmässig eingerichtetes Mikroskop, gibt aber bis jetzt keinerlei directe Anhaltspunkte, wie man eine oder die andere Substanz mit Hülfe dieser Methode erkennen kann, so dass ich mich hier auf die Anführung des Princips beschränken muss und nur noch darauf hinweisen will, dass Lehmann,**) sowie auch andere, namentlich z. B. auch O. Schott***) eine Reihe von Beobachtungen über Krystallwachsthum bei verschiedenen Substanzen veröffentlicht haben, welche ein werthvolles Material für die eventuelle Ausarbeitung einer wirklichen analytischen Methode auf Grundlage des angeführten Principes bilden würden.

Mit der Spectralanalyse des Phosphorescenzlichtes, welches manche Körper unter dem Einfluss des Inductionsstromes in einem mit stark verdünnter Luft erfüllten Raume ausstrahlen, hat sich William Crookes†) beschäftigt. Er hat dabei verschiedene sehr interessante Beobachtungen gemacht, namentlich über das Licht, welches die Thon-

*) Ann. d. Physik und Chemie [N. F.] **13**, 506.

**) Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie an verschiedenen Stellen. Die näheren Angaben fehlen im Original.

***) O. Schott, Beiträge zur Kenntniss der unorganischen Schmelzverbindungen. Verlag von F. Vieweg u. Sohn in Braunschweig.

†) Chem. News **43**, 237.

erde, die seltenen Erden, die alkalischen Erden und die Alkalien unter diesen Umständen liefern. Ich muss mich jedoch mit dem Hinweise auf dieselben begnügen, da die Beobachtungsmethode eine so schwierige und umständliche ist, dass sie wohl kaum eine praktische Bedeutung für die analytische Chemie erlangen wird.

Die Leitungsfähigkeit für Elektricität als Mittel die Reinheit von Oelen und Geweben zu erkennen. L. Palmieri*) hat gefunden, dass die verschiedenen Oelarten eine merklich verschiedene Leitungsfähigkeit für die Elektricität besitzen, ebenso ist dies ja für die zu Geweben benutzten Gespinnstfasern schon lange bekannt. Mit Hülfe eines besonderen Bifilarelektrometers, welches er ursprünglich für die Untersuchung der atmosphärischen Elektricität construirt hat, und welches er Diagometer nennt, ist nun der Verfasser im Stande, diese Verschiedenheiten der Leitungsfähigkeit mit einer solchen Genauigkeit zu bestimmen, dass er diese Methode zur praktischen Prüfung der Oele und Zeuge auf Verfälschungen vorschlägt. In Bezug auf die Einzelheiten des Apparates und der Ausführung des Versuchs muss ich auf die Originalabhandlung verweisen.

Die Bestimmung der Differenz der specifischen Gewichte zweier Flüssigkeiten ist bei manchen analytischen Methoden von Wichtigkeit. Selbstverständlich erhält man diese Grösse durch directe Bestimmung der beiden specifischen Gewichte. W. Dittmar**) hat nun eine Methode angegeben, welche diese Differenz direct angibt, d. h. bei welcher man die wirklichen specifischen Gewichte überhaupt nicht erfährt. Sie besteht darin, dass man ein Gefäss von bekanntem Inhalt, welches durch einen mit einer feinen Bohrung versehenen Stopfen verschliessbar ist,***) nach einander mit den beiden Flüssigkeiten füllt und wägt, aber nicht wie bei den gewöhnlichen Bestimmungen des specifischen Gewichts in der Luft, sondern indem es in eine der beiden Flüssigkeiten †) (natürlich bei beiden Wägungen dieselbe) eingetaucht ist. Die Differenz der scheinbaren Gewichte dividirt durch das bekannte Volumen der

*) Beibl. z. d. Annalen d. Physik und Chemie **5**, 525.

) Chem. News **44, 51.

***) Das Gewicht dieses Pyknometers braucht man nicht zu kennen.

†) Man kann auch statt einer der beiden Flüssigkeiten irgend eine dritte nehmen um das Pyknometer beide male darin abzuwägen, wenn sie nur mit beiden Flüssigkeiten hinsichtlich des Ausdehnungscoëfficienten ziemlich nahe übereinstimmt (s. u.). W. F.

in dem Pyknometer enthaltenen Flüssigkeit gibt die gesuchte Differenz der specifischen Gewichte.

Es ist klar, dass die Methode entschieden umständlicher ist, als die gewöhnliche, bei der man ausserdem auch noch das wirkliche specifische Gewicht der Flüssigkeiten erfährt, und dass sie deshalb, obwohl sie theoretisch eben so genau*) ist, wie alle anderen, viel mehr Fehlerquellen einschliesst. Der einzige Vortheil, den der Verfasser für die Methode anführt, nämlich dass Temperaturdifferenzen beim Abwägen in einer Flüssigkeit von nahezu gleichem Ausdehnungscoëfficienten**) weniger grosse Fehler bewirken, als beim Abwägen in Luft, scheint mir nur ein sehr geringer zu sein, weil es mindenstens eben so einfach ist die Flüssigkeit in dem Pyknometer in beiden Fällen auf hinreichend übereinstimmende Temperaturen zu bringen, als die bei der Methode des Verfassers nöthigen Vorsichtsmaassregeln einzuhalten.

Bei Aschenbestimmungen in Mehl***) etc. wendet C. Weigelt†) mit gutem Erfolg das nachstehende Verfahren an:

»10 *g* Mehl werden in einer geräumigen Platinschale verkohlt, was in weniger als 10 Minuten leicht ausführbar ist. Die Kohle wird nun mit einem Platinspatel in erbsengrosse Stücke zerkleinert und in einen mittelgrossen Platintiegel übergeführt, was leicht und vollständig gelingt. Haftet ja etwas Kohle fest an der Wandung der Schale, so lässt sich dieser Anflug leicht veraschen und dem Tiegelinhalt nach erfolgter Verbrennung beigeben. Ueber den offenen Platintiegel stülpt man einen Marienglascylinder, welcher zwischen sich und der Tiegelwand je 2 bis 3 *mm* Spielraum lässt, und zwar so, dass der Tiegel reichlich zur Hälfte im Cylinder steht. Eine gewöhnliche Bunsen'sche Lampe brennt die Mehlkohle in 6—8 Stunden bei dunkler Rothgluth, d. h. relativ kleiner Flamme, ohne jede manuelle Mithülfe vollständig weiss.«

Wenn auch die Methode im Princip nichts neues bietet, so scheint doch die vom Verfasser vorgeschlagene Form derselben zweckmässig zu sein.

---

*) Jedenfalls ist sie aber nicht an und für sich genauer und deshalb ist es nicht richtig — wie es der Verfasser thut — eine Bestimmung nach des Verfassers Methode einer in gewöhnlicher Weise ausgeführten gegenüber zu stellen und die Differenz der Resultate als Fehler der gewöhnlichen Methode zu bezeichnen. W. F.

**) Nur dann ist nämlich dieser Vortheil überhaupt vorhanden; allerdings hat der Verfasser die Methode auch nur für solche Flüssigkeiten bestimmt. W. F.

***) Vergl. hierzu auch H. Bornträger diese Zeitschrift **17**, 440.

†) Repertorium der analytischen Chemie **1**, 34.

Einen Apparat zum Aufsammeln und Messen des Stickstoffs bei der volumetrischen Bestimmung desselben hat Paul Jeserich*) angegeben. Ich beschränke mich darauf, zu constatiren, dass sich derselbe in nichts von dem Apparate unterscheidet, welchen Hugo Schiff bereits vor längerer Zeit**) beschrieben und auf den er im vorigen Jahre von neuem aufmerksam gemacht hat. ***)

Einen Dampfapparat verbunden mit Körting'schem Dampfstrahlgebläse hat Wilhelm Thörner†) angegeben. Derselbe ist speciell für analytische Laboratorien bestimmt und zeigt verschiedene recht zweckmässige Einrichtungen. Zunächst ist hervorzuheben, dass der eigentliche cylindrische Ofen sammt Dampfkessel von 2 weiteren Eisenblechcylindern mantelartig umgeben ist, so dass zwei concentrische ringförmige Räume entstehen. Der innere derselben ist leer und mit verschiedenen Klappen versehen, der äussere Mantel ist mit Kieselguhr gefüllt. Schliesst man die Klappen des inneren Mantels, so wird eine so vollständige Zusammenhaltung der Ofenhitze bewirkt, dass man auch im heissen Sommer in keiner Weise durch den geheizten Apparat belästigt wird. Werden dagegen die Klappen des inneren ringförmigen Raumes geöffnet, so entsteht in demselben eine Luftströmung die man benutzen kann um den Arbeitsraum zu heizen und zu ventiliren.

Zur Dampferzeugung dient ein in den Ofen eingesetzter Kupferkessel, welcher einen mässigen Dampfdruck bis zu 3—4 Atmosphären aushalten kann. Er wird direct aus der Wasserleitung gespeist. ††) Den Dampf leitet der Verfasser für gewöhnlich zunächst in einen Dampfkasten, in welchen zwei Trockenschränkchen eingefügt sind, und in den man auch durch Oeffnungen in der Deckplatte Gefässe einsetzen kann, die man durch den Dampf erhitzen will. Aus dem Dampfkasten tritt der Dampf dann in das Schlangenrohr des Kühlapparates, wo er sich verdichtet.

*) Chemiker-Zeitung **5**, 397.

) Diese Zeitschrift **7, 430.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 855. — Diese Zeitschrift **20**, 257.

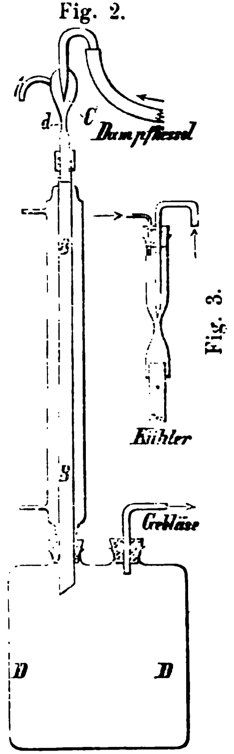
†) Repertorium der analyt. Chemie **1**, 226. Vom Verfasser eingesandt.

††) Rationeller ist es, zur Speisung das schon vorgewärmte Wasser aus dem Kühlschiff anzuwenden, wie es z. B. bei den im hiesigen Laboratorium gebrauchten Destillirapparaten geschieht. Es geht dann nämlich die gebundene Wärme des Dampfes resp. auch seine Spannung nicht verloren, indem sie zur Ersparung von Brennmaterial unter dem Dampfkessel dient. W. F.

Durch eine etwas andere Stellung der Hähne kann man aber auch den Dampf statt durch den Dampfkasten durch ein Körting'sches Dampfstrahlgebläse gehen lassen, ehe er in die Kühlschlange gelangt. Man erhält auf diese Weise je nach Bedarf einen luftverdünnten Raum zum Filtriren etc. oder einen Luftstrom, den man zum Treiben eines Gebläses und zu manchen anderen Zwecken verwenden kann. So macht der Verfasser namentlich auch darauf aufmerksam, dass man die Verdampfung von Flüssigkeiten über freiem Feuer durch Aufblasen eines schwachen Luftstromes*) bedeutend zu beschleunigen vermag.**)

Ein kleines Dampfstrahlgebläse für Laboratoriumszwecke hat Wilh. Thörner***) angegeben. Dasselbe kann entweder statt des Körting'schen an dem im vorigen Artikel besprochenen Dampfapparat angebracht, oder auch mit Hülfe irgend eines beliebigen Dampferzeugers, der Dampf von $1^1/_3$ Atmosphären Druck liefert, betrieben werden und lässt sich sowohl als Saugapparat als auch namentlich zum Erzeugen einen constanten Luftstromes benutzen. Es ist entweder ganz aus Glas gefertigt, oder kann auch aus einer weiteren und zwei engeren Glasröhren und einem Kautschukstopfen hergestellt werden. Die letztere Modification ist in Fig. 3, die erstere in Fig. 2 abgebildet. Fig. 2 zeigt auch zugleich wie der Apparat mit

Fig. 2.



*) Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift **18**, 87.

**) Bei Gelegenheit der Versuche, die Vortheile dieser Verdampfungsart gegenüber der gewöhnlichen festzustellen, hat der Verfasser auch die Zeiten beobachtet, welche zur Verdampfung gleicher Wassermengen (ohne Luftstrom) in verschiedenen Gefässen nöthig sind. Er machte dabei die merkwürdige Beobachtung, dass die Verdampfung am langsamsten in einem Becherglase, rascher in einer Schale und am raschesten in einem Kolben erfolgte. Da diese Beobachtung allen bisherigen Ansichten widerspricht, so erscheint es mir vor der Hand noch etwas fraglich, ob man nach den drei von dem Verfasser angeführten Versuchen schon berechtigt ist, einen allgemeinen Schluss zu ziehen, ob es nicht vielmehr wahrscheinlich ist, dass die Bedingungen doch nicht ganz gleich waren. W. F.

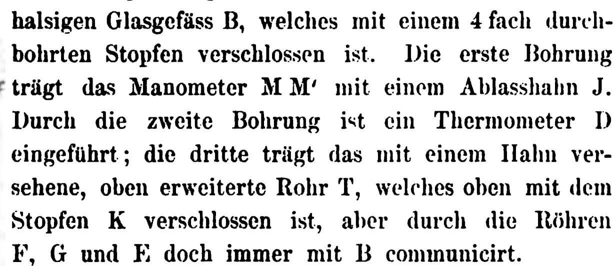
***) Repertorium d. analyt. Chemie **1**, 246. Vom Verfasser eingesandt.

einem Kühler B, der den Dampf condensirt, und einem Sammelgefäss D für das gebildete Wasser verbunden werden kann.

Principiell neues zeigt der Apparat nicht, er ist aber namentlich in der Modification Fig. 3 sehr einfach herzustellen; es muss nur darauf geachtet werden, dass die Weiten der Oeffnungen bei d und C Fig. 2 in richtigem gegenseitigem Verhältnisse stehen und dass die Entfernung von C und d zweckmässig gewählt wird. Man soll jedoch nach dem Verfasser schon nach kurzem Probiren leicht die richtigen Verhältnisse finden.

Zur Bestimmung der Dampfspannung leicht flüchtiger Substanzen empfiehlt Wilh. Thörner*) einen einfachen, leicht herzustellenden Apparat. Derselbe ist in Fig. 4 abgebildet und besteht aus einem weithalsigen Glasgefäss B, welches mit einem 4 fach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Die erste Bohrung trägt das Manometer M M′ mit einem Ablasshahn J. Durch die zweite Bohrung ist ein Thermometer D eingeführt; die dritte trägt das mit einem Hahn versehene, oben erweiterte Rohr T, welches oben mit dem Stopfen K verschlossen ist, aber durch die Röhren F, G und E doch immer mit B communicirt.

Fig. 4.



Wenn man einen Versuch anstellen will, bringt man zunächst in das Gefäss B eine gewisse Menge Wasser, setzt den Stopfen auf und saugt nun bei geschlossenem Hahn J und abgenommenem Stopfen K an dem offenen Manometerschenkel M′. Das Manometer füllt sich und die Flüssigkeit stellt sich, wenn man aufhört zu saugen, bei b in gleichem Niveau**) mit der Flüssigkeit in B ein. Hierauf wird der Apparat in ein mit Wasser von der gewünschten Versuchstemperatur gefülltes Glasgefäss A eingesetzt. Wenn das Thermometer D in B dieselbe Temperatur zeigt wie das in A eingetauchte Thermometer C, bringt man in den oberen Theil des Rohres T, dessen Hahn man vorher geschlossen hat, einige Cubikcentimeter der zu untersuchenden Flüssigkeit, setzt den Stopfen K ein und lässt sich den geringen Druck, der hierdurch in dem Apparat entsteht, dadurch wieder ausgleichen, dass man bei

*) Repertorium d. analyt. Chemie 1, 245. Vom Verfasser eingesandt.

**) Eine kleine Differenz, die durch die Capillarität hervorgerufen wird, kann man sich ein für alle mal merken.

J vorsichtig so viel Wasser ausfliessen lässt,*) dass das Niveau in M' sich wieder bei b befindet. Nun öffnet man den Hahn von T, schüttelt B etwas um und liest dann die Niveaudifferenz zwischen B**) und M' ab. welche die Dampfspannung in Wasserhöhe angibt, dabei muss natürlich die durch die Capillarität bedingte geringe Niveaudifferenz abgezogen werden.

Einen Extractionsapparat hat Ed. Thorn***) sich patentiren lassen. Derselbe ist ganz von Glas und besteht aus drei Theilen, welche in Fig. 5 einzeln dargestellt sind und die zum Gebrauche in der durch Fig. 6 dargestellten Weise zusammengesetzt werden.

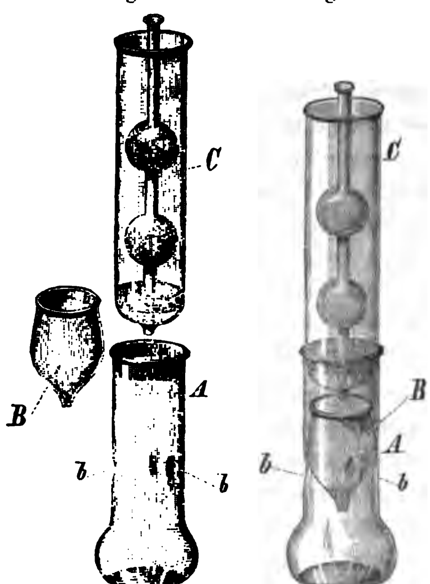


Fig. 5. Fig. 6.

Der Destillationscylinder A dient zur Aufnahme der Extractionsflüssigkeit und zur Ansammlung und Wägung des Extractes. Der Trichter B wird mit einem Filter ausgekleidet und mit der zu extrahirenden Substanz gefüllt, er wird in den Cylinder A eingesetzt, so dass er von den nach innen vorspringenden Theilen b der Cylinderwandung getragen wird. Der Cylinder C soll in seinen Kugeln die Extractionsflüssigkeit verdichten und wird deshalb in seinem äusseren Theil mit kaltem Wasser gefüllt. Wie aus Fig. 6 ersichtlich, wird er in den oberen Theil von A eingesetzt. Der dichte Schluss wird durch Schliffflächen herbeigeführt.

Ist der Apparat in dieser Weise vorbereitet, so erhitzt man A mit einer geeigneten Wärmequelle, dadurch kommt die Flüssigkeit in's Sie-

*) Hierbei muss natürlich der Apparat auf einen Augenblick aus dem Bade herausgehoben werden.

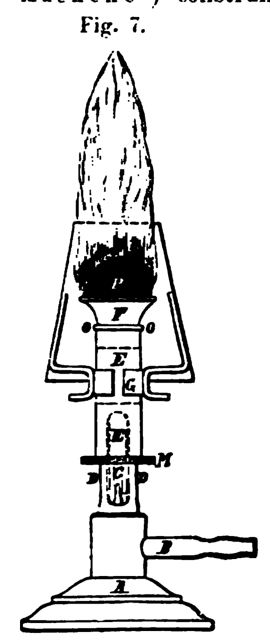
**) Bei der relativ grossen Weite von B kann man den Unterschied des Niveaus in B vor und nach dem Einführen der Substanz vernachlässigen (wie bei einem Gefässbarometer) und direct die Höhe der Wassersäule in M' von b ab messen.

***) Mittheilung des Verfassers. Deutsches Reichs-Patent No. 14744.

den, ihr Dampf gelangt durch die ringförmige Spalte zwischen A und B nach C und verdichtet sich in dessen Kugeln. Nun entfernt man die Wärmequelle etwas, so dass die Flüssigkeit aus C nach B tropft, durch die auszuziehende Substanz durchsickert und sich in A sammelt. Hierauf erhitzt man wieder stärker und wiederholt die ganze Operation mehrmals. Zuletzt verschliesst man in dem Moment, wo wieder die Flüssigkeit sich in C angesammelt hat, dessen Röhre oben mit dem Finger und hebt den ganzen Theil C ab. Hierauf trocknet und wägt man den in A gesammelten Extract. Eben so gut kann man auch die Menge des Extractes aus der Gewichtsabnahme des mit der Substanz gefüllten Trichters finden.

Eine Gaslampe zur Erzeugung hoher Temperaturen hat Rob. Muencke*) construirt, die Einrichtung derselben ist aus Fig. 7 ersichtlich.

Fig. 7.



Die grössere Wirkung gegenüber anderen Lampen wird dadurch erreicht, dass der bei den gewöhnlichen Bunsen'schen Brennern deutlich sichtbare innere kalte Flammenkegel, in welchem noch keine Verbrennung stattfindet, möglichst klein gemacht ist. Zu diesem Zwecke hat der Verfasser an der Lampe, welche sonst einer Bunsen'schen sehr ähnlich ist, bei o einen trichterförmigen Aufsatz F angebracht, der mit einer (paraboloidisch) gekrümmten Wölbung P aus Drahtgewebe oder fein gelochtem Bleche bedeckt ist. Hierdurch wird die Flammenbasis an sich breiter und statt der einen grossen ringförmig brennenden Flamme entsteht eine grosse Anzahl durch den ganzen Flammenraum vertheilter Flämmchen.**) Im Uebrigen ist zur Regulirung des Luftzutritts eine schon früher von dem Verfasser und Anderen vorgeschlagene Vorrichtung***) angewandt. Dieselbe besteht darin, dass man das Rohr E mit Hülfe der Scheibe M auf dem Rohre D höher und tiefer schieben und auch um eine verticale Achse drehen

*) Dingler's pol. Journ. **241,** 380. Vom Verfasser eingesandt.

) Das Princip ist gewissermaassen eine Erweiterung des von Terquem angegebenen. Vergl. diese Zeitschrift **20, 103.

***) S. diese Zeitschrift **19,** 340.

kann. Es wird dadurch der Abstand der mit dem Fusse A fest verbundenen Gasausströmungsspitze C von dem Mischrohr verstellbar, ebenso können die Luftzutrittsöffnungen mehr oder weniger geöffnet werden

Als Absperrflüssigkeit bei dem Orsat'schen Apparat zur Rauchgasanalyse ist nach Hagemann*) das Quecksilber dem Wasser vorzuziehen, indem bei Anwendung des letzteren Fehler bis zu 2% vorkommen können.

Ueber Indicatoren zur Alkalimetrie und Acidimetrie sind wiederum eine ganze Reihe von Veröffentlichungen erschienen, in welchen theils neue für diesen Zweck geeignete Körper empfohlen werden, theils nähere Mittheilungen über schon bekannte Indicatoren gegeben sind.

H. W. Langbeck**) empfiehlt das Nitrophenol, welches in sauren oder neutralen Flüssigkeiten keine Färbung hervorruft, das aber, selbst wenn nur 1 Thl. des Indicators in 100000 Theilen Flüssigkeit aufgelöst ist, bei Gegenwart der geringsten Spur Alkali der Flüssigkeit eine deutliche Gelbfärbung ertheilen soll. Der Indicator lässt sich selbstverständlich nur in farblosen oder sehr schwach gefärbten Flüssigkeiten verwenden.

Paul Degener***) theilt mit, dass man durch mehrstündiges Erhitzen von je 1 Molekül Phenol, concentrirter Schwefelsäure und Eisessig am Rückflusskühler einen harzigen Rückstand erhält, welcher aus einem in kochendem Wasser leichter löslichen braunen und einem schwerer löslichen grünen Körper besteht. Diese Substanzen eignen sich beide zu Indicatoren. Man löst sie in Alkohol und fügt eine kleine Menge dieser Lösung der zu titrirenden Flüssigkeit zu. Der Verfasser empfiehlt hauptsächlich den braunen Körper, den er mit dem Namen Phenacetolin belegt. Derselbe ertheilt einer alkalischen Flüssigkeit eine rothe Farbe, welche wenn Neutralität oder Säureüberschuss eintritt, sofort ohne Zwischennüance gänzlich verschwindet. Besonders hervorzuheben ist, dass nur die freien Alkalien und alkalischen Erden die rothe Färbung bedingen, während die kohlensauren Salze dieser Basen dies nicht, oder (bei den Alkalien) doch nur in viel geringerem Maasse thun, so dass der Verfasser den Indicator für besonders geeignet hält

*) Chemiker-Zeitung **5**, 200.

) Chem. News **43, 161.

***) Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie 1881, p. 357. — Chemiker-Zeitung **5**, 400.

die freien Basen neben kohlensauren Salzen zu bestimmen. Da jedoch dieser Unterschied bei den Körpern der zweiten Gruppe noch schärfer ist, als bei denen der ersten, so empfiehlt der Verfasser, wenn freie und kohlensaure Alkalien vorliegen, mit Chlorbaryum im Ueberschuss zu versetzen*) ehe man titrirt.

Einen weiteren als Indicator verwendbaren Körper haben Johann Oser und Wilhem Kalmann**) entdeckt. Lässt man auf Gallussäure übermangansaures Kali und Schwefelsäure einwirken, so entsteht ein gelber krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $C_{14} H_{10} O_8$, welchem die Verfasser den Namen Tetrahydroellagsäure geben. Wenn man diese Substanz mit Aetzkali schmelzt, so geht sie in eine andere Verbindung über, welche gleichfalls die Zusammensetzung $C_{14} H_{10} O_8$ hat und also nicht durch eine eigentliche chemische Reaction, sondern nur durch sogenannte molekulare Umlagerung entstanden ist. Dieser Körper ist es nun, welchen die Verfasser als Indicator vorschlagen.

Die specielle Vorschrift zur Darstellung aus der Tetrahydroellagsäure lautet:

»Um eine möglichst grosse Ausbeute zu erhalten, verschmilzt man in kleinen Portionen mit der fünffachen Menge von Aetzkali so lange, bis die Schmelze an den Rändern der Silberschale eine dunkelrothviolette Färbung zeigt und eine gezogene Probe beim Absättigen mit Schwefelsäure nicht mehr einen lichtorangegelben, sondern einen grünlichgelben Niederschlag liefert. Es wird hierauf die ganze Schmelze ebenso behandelt, die beim Ansäuern mit Schwefelsäure sich ausscheidende Substanz auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen. Die so erhaltene Rohsubstanz wird in kochendem Wasser gelöst und fällt dann beim Abkühlen in feinen mikroskopischen Nadeln heraus. Nach auf diese Art wiederholter Reinigung erhält man eine Ausbeute von beiläufig 11 % des Ausgangsproductes.«

Wenn man die so erhaltene Substanz in Wasser aufrührt, und allmählich Aetzkali oder -natron zusetzt, so löst sich die Substanz zuerst mit olivengrüner Farbe auf, sobald aber ein Alkaliüberschuss vorhanden

*) Bei der Unlöslichkeit der kohlensauren alkalischen Erden in Wasser lässt sich bekanntlich mittelst Chlorbaryums auch mit den bisher üblichen Indicatoren eine Bestimmung der Alkalihydrate neben den Carbonaten ausführen. W. F.

**) Monatshefte für Chemie 2, 50.

ist, färbt sich die Flüssigkeit, namentlich beim Schütteln mit Luft, intensiv roth. Diese Lösung hat nun eine so starke Färbekraft, dass man mit wenigen Tropfen derselben eine grosse Menge Wasser deutlich roth färben kann. Setzt man zu einer derartigen Flüssigkeit vorsichtig Salz- oder Schwefelsäure, so schlägt beim geringsten Säureüberschuss die Farbe ohne Zwischennüance aus Roth in Gelb um. Eine solche mit einer Säure genau neutralisirte Lösung lässt sich demnach sehr gut als ein äusserst empfindlicher Indicator verwenden. Besonders bemerkenswerth ist, dass die rothe Farbe der alkalischen Lösung durch Kohlensäure, auch wenn sie im Ueberschuss vorhanden ist, nicht im geringsten modificirt wird, ja dass sich dem Indicator gegenüber auch die kohlensauren Salze der alkalischen Erden und auch des Manganoxyduls und Eisenoxyduls wie alkalische Körper verhalten,*) so dass sich der Indicator ganz besonders zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure bei Wasseranalysen empfiehlt. Gegenüber den anderen Indicatoren hat man nämlich grade bei dieser Bestimmung den Vortheil, dass man nicht erst einzudampfen braucht, und dass man auch die an Mangan- und Eisenoxydul gebundene Kohlensäure mit bestimmt.

Ueber das Titriren mit dem zuerst von E. Luck**) als Indicator vorgeschlagenen Phenolphtaleïn hat R. B. Warder***) Mittheilungen gemacht, in denen er hauptsächlich hervorhebt, dass der Farbenübergang bei Abwesenheit von Kohlensäure mit ausserordentlicher Schärfe stattfindet, dass dagegen, wenn Carbonate allein oder neben freien Alkalien vorliegen, der Uebergang allmählicher eintritt, indem wohl die neutralen kohlensauren Alkalien, nicht aber die doppeltkohlensauren

---

*) Die von den Verfassern hierüber angestellten Versuche, bei denen sie die in kohlensäurehaltigem Wasser gelöste Menge der Carbonate durch Titriren und auf gewöhnliche Weise bestimmten, zeigen relativ sehr gute Uebereinstimmung. So enthielten je 50 *cc* Lösung bei verschiedenen Versuchen:

	titrirt	anders bestimmt
	g	*g*
1) CaO, CO_2	0,0617	0,0614
„	0,0325	0,0329
2) MgO, CO_2	0,0365	0,0368
3) FeO, CO_2	0,00876	0,00910
4) MnO, CO_2	0,0149	0,0150

) Diese Zeitschrift **16, 332.

***) American Chemical Journal **3**, No. 1. — Chem. News **43**, 228. — Vom Verfasser eingesandt.

Salze derselben mit Phenolphtaleïn eine Rothfärbung hervorrufen. Es verhält sich in dieser Hinsicht ganz analog wie das von F. Lux*) als Indicator empfohlene Flavescin und lässt sich deshalb ganz in derselben Weise zur Bestimmung der kohlensauren neben freien Alkalien anwenden, wie Warder, ohne die Lux'sche Abhandlung zu kennen, durch ganz analoge Auseinandersetzungen gezeigt hat.

In einer besonderen Notiz erkennt Warder,**) nachdem er die Arbeit von Lux gelesen, dessen Priorität hinsichtlich dieses Principes an.

Heumann***) macht darauf aufmerksam, dass das von W. v. Miller†) und von Lunge††) als Indicator empfohlene Tropäolin 00, welches bekanntlich durch Lackmusröthende Metallsalze und durch Kohlensäure nicht verändert wird, auch mit (verdünnter) Essigsäure keine Farbenänderung zeigt, so dass man es zum Nachweis resp. zur Bestimmung von Mineralsäuren im Essig anwenden kann. Auch zur Ermittelung von freier Weinsteinsäure im Wein lässt es sich benutzen.

Zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. P. Casamajor†††) macht neuerdings auf die von William Skey§) entdeckte Thatsache aufmerksam, dass viele Schwefelmetalle, welche an und für sich mit Säuren keinen Schwefelwasserstoff entwickeln, durch Berührung mit Zink dazu veranlasst werden, indem der galvanische Strom die Zersetzung herbeiführt. Da nun nach Casamajor's Angaben fast alles käufliche Schwefeleisen nur zum Theil durch verdünnte Säuren zersetzt wird, zum Theil aber unverändert bleibt, so empfiehlt er mit Hülfe der erwähnten Einwirkung des Zinkes auch noch diesen manchmal recht beträchtlichen Rest des Sulfides zu zersetzen.

Er schlägt vor folgendermaassen zu verfahren. Man bringt in die Entwicklungsflasche so viel Quecksilber, dass es den Boden ganz bedeckt, darauf verdünnte Schwefelsäure und dann einige Stückchen Zink. Diese sinken sogleich bis zu dem Quecksilber unter und lösen sich darin zu einem sehr quecksilberreichen Amalgam auf, welches von der

---

*) Diese Zeitschrift **19**, 457.

) American Chemical Journal **3, 232.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 286.

†) Diese Zeitschrift **17**, 474.

††) Diese Zeitschrift **19**, 341.

†††) Chem. News **44**, 44.

§) Diese Zeitschrift **14**, 336.

Säure nicht angegriffen wird. Wenn man nun Schwefeleisen, auch selbst ganz schwer zersetzbares, in das Gefäss einträgt, so tritt eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung ein, welche so lange andauert, bis alles Schwefeleisen zersetzt, oder alles Zink oder alle Säure verbraucht ist. Das Quecksilber tritt nicht in die eigentliche chemische Reaction ein und braucht deshalb nicht erneuert zu werden.

Der Verfasser hat auch Versuche mit Bleiglanz, Schwefelkies und Kupferkies angestellt, fand aber, dass sich diese Mineralien, selbst mit Hülfe dieser Methode, doch nicht zweckmässig zur Schwefelwasserstoffdarstellung verwenden lassen, da die Menge des entwickelten Gases eine zu geringe ist und ausserdem, namentlich bei den beiden letzteren Mineralien, hauptsächlich Wasserstoff statt Schwefelwasserstoff auftritt. Kleinere Mengen von Wasserstoff, die ja aber ohne jeden Nachtheil sind, werden wohl überhaupt immer dem nach der Casamajor'schen Methode entwickelten Gase beigemengt sein.

Um kleine Mengen von Schwefelwasserstoff rasch entwickeln zu können, hat Peter Hart*) einen kleinen Apparat angegeben, welcher sehr leicht in folgender Weise hergestellt werden kann. Am unteren Ende eines nicht zu weiten Reagensgläschens bringt man mit Hülfe des Gebläses eine oder mehrere feine Oeffnungen an, füllt dann das Reagensgläschen zum Theil mit Schwefeleisenstückchen und verschliesst es mit einem durchbohrten Stopfen, der ein Gasentwicklungsrohr trägt. Das so vorgerichtete Röhrchen schiebt man nun in ein zweites etwas weiteres Reagensglas, welches in seinem unteren Theile etwas Säure enthält. Durch ein Stückchen Kautschukschlauch, welches am oberen Ende des weiteren über beide Reagensgläser gezogen ist, wird der ringförmige Raum zwischen beiden Reagenscylindern oben luftdicht abgeschlossen. Schiebt man nun das innere mit Schwefeleisen beschickte Röhrchen so tief herab, dass es in die Säure eintaucht, so dringt diese durch die feinen Oeffnungen zu dem Schwefeleisen und die Gasentwicklung beginnt. Will man sie unterbrechen, so braucht man nur das innere Röhrchen herauf zu ziehen, bis es nicht mehr in die Säure eintaucht. Die noch an dem Schwefeleisen haftenden Theilchen derselben fliessen dann durch die kleinen Oeffnungen ab, von denen sich eine am tiefsten Punkte des Röhrchens befinden muss.

*) Chem. News 43, 191.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Ueber die Absorptionsspectren der Metalloide und ihrer Verbindungen hat C. Gänge*) sehr ausführliche Untersuchungen angestellt. Da sich die Einzelheiten im Auszug nicht wiedergeben lassen, muss ich mich damit begnügen, auf die Arbeit hinzuweisen.

Zum Nachweis des Ozons empfiehlt R. Böttger**) mit vollkommen säurefreiem Goldchlorid getränktes Filtrirpapier anzuwenden. Dasselbe wird bei kurzer Einwirkung von Ozon schwach, bei längerer dunkler violett gefärbt. Salpetrige Säure soll derartiges Papier nicht verändern.

Zur Bestimmung von Aetzalkalien neben kohlensauren Alkalien und Schwefelalkalien empfiehlt E. A. Grete***) die Ueberführung in Alkalixanthogenat und Titrirung desselben mittelst Kupferlösung. Er räth in folgender Weise zu verfahren.

Man zerreibt die gewogene Rohmasse unter Alkohol möglichst fein, behandelt sie damit, wenn nöthig unter Erwärmen, so lange bis man sicher alle Aetzalkalien in Lösung hat und fügt zu der erkalteten Lösung Schwefelkohlenstoff. Durch diesen werden die Aetzalkalien sofort und vollständig in xanthogensaure Salze verwandelt. Hierauf verdünnt man stark mit Wasser, fällt die Schwefelalkalien und Sulfocarbonate mit Zink- oder Bleilösung unter Vermeidung eines Ueberschusses aus und bestimmt im Filtrat die gebildete Menge von xanthogensaurem Alkali mit Hülfe von Kupferlösung. Die näheren Angaben über die Ausführung dieser Titrirung sind in der Abtheilung III. 2. *b.* dieses Berichtes auf Seite 134 mitgetheilt.

Da sich alles vorhandene Aetzalkali und nur dieses in Xanthogenat verwandelt hat, †) so ergibt die verbrauchte Menge von Kupferlösung den Gehalt an Aetzkali und zwar entspricht 1 Aequivalent Kupfer 1 Aequivalent Alkali.

---

*) Habilitationsschrift, Jena. — Beibl. zu d. Ann. d. Phys. und Chemie **3**, 277.

**) Jahresbericht des physik. Vereins zu Frankfurt a/M. für 1878—1879. Frankfurt 1880, p. 17.

***) Liebig's Annalen **190**, 216.

†) Die Ueberführung von kohlensauren Alkalien in Xanthogenat geht nach dem Verfasser so langsam vor sich, dass sich bei der angegebenen Art zu operiren während der Versuchsdauer keine merkliche Menge desselben bilden kann.

Wolframsaures Natron als Reagens auf Baryt. Entgegen den Angaben Anthon's*) und Sonstadt's**) sollen nach einer ohne Nennung des Autors mitgetheilten Notiz der Pharmaceutischen Centralhalle***) nicht nur die neutralen oder ammoniakalischen Lösungen von Baryt und Kalk, sondern auch die der Magnesia durch wolframsaures Natron gefällt werden. Dagegen soll aus stark essigsaurer Lösung durch genanntes Reagens der Baryt allein niedergeschlagen werden, während Kalk und Magnesia unter diesen Umständen in Lösung bleiben. Nach des Verfassers Ansicht lässt sich sogar auf dieses Verfahren eine quantitative Bestimmung des Baryts gründen.

Ueber das Verhalten des Dolomits gegen Essigsäure hat K. Haushofer†) eine grössere Abhandlung publicirt, aus der ich nur das für die Analyse Wichtige mittheilen will. Verfasser beweist durch seine Versuche, dass die Bestandtheile des Dolomits von starker wie von verdünnter Essigsäure auch bei niedriger Temperatur in beträchtlicher Menge gelöst werden, und dass demzufolge eine auch nur annähernde Trennung des Dolomits von Calcit auf diesem Wege nicht zu erreichen ist. Die Dauer der Einwirkung, der Concentrationsgrad der Säure und die Temperatur sind vorzugsweise auf die Menge des Gelösten, in geringerem Grade auf das Mengenverhältniss der gelösten Carbonate von Einfluss.

Die hervorragend reducirenden Eigenschaften des oxalsauren Eisenoxydul-Kalis sind von J. M. Eder††) genau studirt worden. Der Verfasser stellt die Lösung des Doppelsalzes dar durch Kochen von oxalsaurem Eisenoxydul mit einer 10- bis 30procentigen Lösung von oxalsaurem Kali oder durch Vermischen einer concentrirten Eisenvitriollösung mit einer solchen von oxalsaurem Kali, von welch' letzterer er so viel zusetzt, dass der zuerst entstandene Niederschlag sich zu einer klaren dunkelrothen Flüssigkeit auflöst. Dieses Reagens zeichnet sich vor anderen Reductionsmitteln dadurch aus, dass es nicht nur in schwach alkalischer und neutraler, sondern auch in saurer Lösung wirkt. Von den Reactionen will ich folgende herausgreifen:

*) Annal. d. Pharm. **24,** 308.

) Deutsche Industrie-Zeitung 1865, p. 138. — Diese Zeitschrift **4, 97.

***) Pharm. Centralhalle **20,** 380.

†) Sitzungsberichte der math. physik. Classe der k. b. Akademie der Wissenschaften in München 1881, p. 220.

††) Monatshefte für Chemie **1,** 137.

1. Platinchlorid, Kaliumplatinchlorid und Silbernitrat werden vollständig zu Metall reducirt. Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber werden langsam in der Kälte, leichter beim Erwärmen vollständig zu Silber reducirt.

2. Aus Quecksilberchloridlösung fällt das Reagens beim Erwärmen metallisches Quecksilber.

3. Berlinerblau als frisch gefällter Niederschlag wird durch oxalsaures Eisenoxydul-Kali bei gewöhnlicher Temperatur momentan in Kaliumeisenferrocyanür übergeführt. Turnbullsblau erleidet dieselbe Umwandlung.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd bei Gegenwart organischer Säuren, sowie Rohrzucker hat J. M. Eder*) auf die Eigenschaft des oxalsauren Eisenoxydul-Kalis gegründet, in Lösung mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd versetzt unter Abscheidung von metallischem Silber in Oxydsalz überzugehen. Die Umsetzung verläuft glatt nach der Gleichung

$$2\,FeO + AgO = Fe_2O_3 + Ag.$$

Es entspricht demnach

a) 1 *g* Ag 0,6666 *g* FeO oder
0,5185 *g* Fe (als Oxydul vorhanden),

b) 1 *g* AgCl 0,5017 *g* FeO oder
0,3902 *g* Fe (als Oxydul vorhanden).

Mit dem metallischen Silber fallen leicht oxalsaures Silberoxyd und sonstige unlösliche Silberverbindungen nieder. Um diesem Uebelstande vorzubeugen und um die Reaction zwischen dem oxalsauren Eisenoxydul-Kali und dem Silbersalz mit Sicherheit zu Ende zu führen, setzt man überschüssiges Ammoniak zu.

Man verfährt folgendermaassen:

Die nicht stark saure Lösung wird mit überschüssigem neutralem oxalsaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Nach einigen Minuten fügt man Weinsäure in ausreichender Menge zu, um die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak zu verhindern, und übersättigt mit Ammoniak. Die Gegenwart von Chlorammonium befördert das Zusammenballen des fein vertheilten Niederschlags, welcher zweckmässig mit salmiak- und ammonhaltigem Wasser ausgewaschen wird. Aus der gewo-

*) Monatshefte für Chemie **1**, 140. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **13**, 502.

genen Menge Silber oder, wenn man dieses zur Trennung von einer kaum wägbaren, mit niedergerissenen Spur Eisenoxyd nochmals in Salpetersäure löst und mit Salzsäure fällt, aus dem Gewicht des Chlorsilbers berechnet sich das vorhanden gewesene Eisenoxydul.

Da bei Einwirkung von directem Sonnenlicht eine Zersetzung der organischen Silbersalze unter Abscheidung von metallischem Silber zu befürchten ist, so empfiehlt der Verfasser das Ueberkleben der Gefässe mit schwarzem Papier, hält es aber nicht für unbedingt erforderlich. Die Reaction zwischen dem oxalsauren Eisenoxydul-Kali und dem salpetersauren Silberoxyd geht so rasch vor sich, dass es nur bei sehr genauen Analysen nothwendig ist, die Fällung in einer Kohlensäure-Atmosphäre vorzunehmen.

Die Anwesenheit von Chloriden macht die Methode nicht unausführbar. Die Reduction des gebildeten Chlorsilbers geht erst nach Zusatz von Ammoniak vollständig vor sich; es ist deshalb besser einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd zuzusetzen.

Die Methode ist natürlich nur dann anwendbar, wenn die neben den Eisenverbindungen vorhandenen organischen Substanzen, weder für sich, noch mit Ammoniak in der Kälte Silbersalze reduciren. Die zahlreichen mitgetheilten Beleganalysen beweisen die Genauigkeit der Bestimmung des Eisenoxyduls neben Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Rohrzucker und Gemengen dieser Substanzen, gleichviel ob Eisenoxyd oder Chloride zugegen sind oder nicht.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxyduls in salzsaurer Lösung mittelst übermangansauren Kalis *) hat Clemens Zimmermann**) eine Methode angegeben. Sie beruht darauf, dass die Gegenwart eines Manganoxydulsalzes den störenden Einfluss der Salzsäure gänzlich aufheben soll. Nach des Verfassers Versuchen ist bei der Titration einer von Schwefelsäure freien Eisenchlorürlösung mit Chamäleon nicht der geringste Geruch nach Chlor zu bemerken, wenn schwefelsaures Manganoxydul oder Manganchlorür zugegen ist. Zimmermann zieht das schwefelsaure Manganoxydul dem Manganchlorür vor, da letzteres bei Anwesenheit grösserer Mengen freier Salzsäure sich weniger wirksam erweist und deshalb einen bedeutenderen Zusatz bedingt; ausserdem tritt bei Anwendung des Sulfats, falls man grössere Eisenmengen zu titriren hat, die gelbe, das Erkennen der Endreaction etwas

*) Vergl. diese Zeitschrift **1**, 329, 361; **11**, 177.
) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14, 779.

beeinträchtigende Farbe des gebildeten Eisenchlorids in Folge von Umsetzung nicht störend auf. Die zur Verwendung kommende Mangansulfatlösung enthält im Liter circa 200 *g* Salz. Ein Zusatz von 20 *cc* derselben genügt, um bei der Bestimmung des Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung selbst bei Gegenwart von 50 *cc* freier Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht nicht nur unter einander, sondern auch mit der in schwefelsaurer Lösung vorgenommenen Titration und der Gewichtsanalyse übereinstimmende Zahlen zu erzielen. Verfasser gibt theils mit reinen Eisenoxydulsalzen, theils mit Erzen ausgeführte quantitative Belege an, welche die Brauchbarkeit der Methode bestätigen.

Versucht man das schwefelsaure Manganoxydul durch die Sulfate des Nickels, Kobalts oder Kupfers zu ersetzen, so tritt bei der Titration stets ein starker Geruch nach Chlor auf; die Gegenwart von schwefelsaurem Zinkoxyd *) vermindert die Differenz in den Resultaten, ohne jedoch die Einwirkung der Salzsäure auf übermangansaures Kali vollständig zu verhindern.

Zur directen Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd hat Ed. Donath**) eine Methode angegeben, bei welcher er auf die gleichzeitige Bestimmung des Eisenoxyds verzichtet. Das Verfahren beruht darauf, dass Eisen in seinen Salzen leicht in Cyan- und Cyandoppelverbindungen übergeführt werden kann, Aluminium dagegen weder das Vermögen besitzt Cyan- noch Cyandoppelverbindungen zu bilden.

Die Lösung von Eisenoxyd und Thonerde, welche nicht mehr als ungefähr 100 *cc* betragen soll, versetzt der Verfasser mit Ammoniak, bis die freie Säure grösstentheils abgestumpft ist und reducirt dann durch Zusatz einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron das vorhandene Eisenoxyd zu Eisenoxydul. Die so vorbereitete Lösung giesst man langsam unter Nachspülen in eine kochend heisse ammoniakalische Cyankaliumlösung,***) deren Volum mindestens das Doppelte der Eisenoxyd- und Thonerdelösung beträgt. Die entstandene klare grünlichgelb gefärbte Flüssigkeit wird nach kurzem Erwärmen durch Einstellen in kaltes Wasser möglichst rasch und vollständig abgekühlt und mit Essigsäure angesäuert. Die Thonerde kann nun mit kohlensaurem Ammon gefällt werden: den Niederschlag lässt man absitzen, sammelt ihn sofort auf einem Filter und wäscht mit kochendem Wasser aus. Die erhaltene

*) Vergl. Kessler, Poggendorff's Annal. **118**, 48. — Diese Zeitschrift **2**, 386.

) Monatshefte für Chemie **1, 785.

***) 15—20 *g* Cyankalium auf 0,1—0,3 *g* Eisenoxyd.

Thonerde zeigt eine fast rein weisse Farbe, wenn in der Lösung relativ wenig Eisen vorhanden war und durch rasches Arbeiten die Abscheidung von Eisencyaniden aus dem Ferrocyanammonium vermieden wurde. Sieht der Niederschlag dagegen schmutzig gelbgrün aus, so muss er weiter gereinigt werden. Filter und Niederschlag werden dann mit verdünnter Salzsäure (1:4) digerirt. Die Eisencyanide, welche die Färbung bedingen, bleiben, in einen berlinerblauartigen Körper übergehend, ungelöst, und kann im Filtrat die Thonerde in bekannter Weise gefällt werden. Der Verfasser hat bei wechselndem Eisengehalt eine Reihe von Thonerdebestimmungen nach der beschriebenen Methode mit zufriedenstellendem Resultat ausgeführt.

Die Löslichkeit des Berlinerblaus und des Turnbullsblaus in concentrirter Salzsäure hat Wilh. Gintl*) genauer studirt. Nach seinen Versuchen lösen sich die frisch gefällten Niederschläge bei Anwendung eines mässigen Säureüberschusses in gelinder Wärme, bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses schon in der Kälte. Die schwach gelb gefärbten Lösungen sind durch Wasser fällbar. Lässt man die salzsauren Lösungen aus der Luft Feuchtigkeit anziehen oder bei gewöhnlicher Temperatur ganz langsam verdunsten, so erhält man krystallinische Sedimente, die in beiden Fällen dem regulären System anzugehören scheinen, überhaupt grosse Aehnlichkeit mit einander haben. Wie nach dem oben Mitgetheilten zu erwarten ist, entsteht ein Niederschlag weder in einer mit genügendem Salzsäureüberschuss versetzten Eisenoxydlösung auf Zusatz einer salzsauren Lösung von Ferrocyankalium, noch bei unter denselben Verhältnissen vor sich gehender Einwirkung von Ferridcyankalium auf Eisenoxydullösung.

Der Verfasser glaubt, dass die beschriebenen Eigenschaften vielleicht Anhaltspunkte zu dem Schluss bieten, Berlinerblau und Turnbullsblau seien identische Körper. Eine weitere Stütze für diese Ansicht sieht er darin, dass wenn man eine salzsaure Lösung von Eisenchlorür mit einer solchen von Ferridcyankalium vermischt, man sofort die Gegenwart von Eisenchlorid mit Rhodankalium nachweisen kann. Die Reaction wäre dann so aufzufassen, dass zunächst auf Kosten des Ferridcyankaliums die Oxydation des Eisenoxydulsalzes statt fände und dann erst die Bildung des Eisenferrocyanids erfolge.

*) Berichte d. österr. Gesellsch. zur Förder. d. chem. Industrie 1879, p. 16. — Polytechn. Notizblatt **35**, 136.

Zur Trennung des Nickels vom Kobalt empfiehlt M. G. Delvaux*) in der ammoniakalischen Auflösung der Oxydule das Kobalt durch übermangansaures Kali in eine durch Kalilauge nicht fällbare Kobaltammoniakverbindung überzuführen und das Nickel neben Mangan mit Kalilauge niederzuschlagen.

Er verfährt folgendermaassen: Die Sulfüre des Nickels und Kobalts werden in wenig Salpetersäure enthaltendem Königswasser gelöst, die verdünnte Lösung wird mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und übermangansaures Kali zugefügt, bis die Flüssigkeit dauernd rosa gefärbt bleibt. Man fällt nun mit Kalilauge. Der Niederschlag soll nach dem Verfasser neben geringen Mengen von Kobalt, Manganoxydhydrat und Nickeloxydulhydrat enthalten. Derselbe wird nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak, übermangansaurem Kali und Kalilauge wie zuvor behandelt. Hierdurch soll eine vollständige Trennung des Kobalts vom Nickel erzielt werden. Das Kobalt wird aus den vereinigten Filtraten nach Ansäuern mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Um das Nickel vom Mangan zu trennen, löst man die mit Kalilauge erhaltenen Niederschläge in Salzsäure auf und versetzt mit Ammoniak. Bei genügend langem Stehen der Lösung scheidet sich unter dem Einfluss der Luft das Mangan als Manganoxyduloxydhydrat vollständig aus. Das Filtrat säuert man mit Essigsäure an und fällt das Nickel als Sulfür mit Schwefelwasserstoff.

Der Verfasser theilt keine Beleganalysen mit, sondern gibt nur an, dass es ihm gelungen sei, Kobalt in Nickelerzen nachzuweisen, in welchen man seither kein Kobalt enthalten glaubte.

Eine Methode zur Trennung des Nickels vom Kobalt, die ebenfalls auf der oxydirenden Wirkung des übermangansauren Kalis beruht, hat schon früher Terreil**) vorgeschlagen; sie unterscheidet sich von der eben besprochenen dadurch, dass nicht das Kobalt als Ammoniakverbindung in Lösung bleibt, sondern als Roseokobaltchlorid abgeschieden wird.

Ueber die Löslichkeit des Quecksilberchlorürs in salpetersaurem Quecksilberoxyd hat E. Drechsel***) eine Notiz veröffentlicht. Calomel in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gebracht, löst

*) Compt. rend. **92**, 723.
) Compt. rend. **62, 139. — Diese Zeitschrift **5**, 113.
***) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **24**, 46.

sich bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul. In Folge dieser Umsetzung gibt Quecksilberchlorid bei Gegenwart von überschüssigem salpetersaurem Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Quecksilberoxydul keine Fällung.

Eine Trennung des Silbers vom Blei hat Ed. Donath*) auf das Verhalten der mit Ammoniak versetzten Lösungen gegen Glycerin und Kali- oder Natronlauge**) gegründet. Gibt man zu einer ammoniakalischen Silberlösung reines Glycerin und Kali- oder Natronlauge, so scheidet sich beim Erwärmen das Silber vollständig als Metall aus, entweder in der Form eines feinen grauen Pulvers, oder als Metallspiegel. In einer Bleilösung entsteht durch Glycerin und Ammoniak ein Niederschlag, welcher sich schon in der Kälte leicht in Kali- oder Natronlauge auflöst und dessen Lösung beim Kochen unverändert bleibt.

Zur Ausführung versetzt man die salpetersaure Lösung der beiden Metalle in einem Becherglas oder besser in einem geräumigen Porzellantiegel mit 4—5 *cc* reinem Glycerin, übersättigt mit Ammoniak und fügt 10—15 *cc* concentrirte Kali- oder Natronlauge zu. Die so erzielte klare Flüssigkeit erhitzt man und erhält 3—5 Minuten im Kochen, während man durch Rühren mit einem Glasstab die Bildung eines Silberspiegels an den Gefässwänden zu verhindern sucht. Nach dem Erkalten filtrirt man das ausgeschiedene Silber ab und wäscht mit kochend heissem Wasser, warmer verdünnter Essigsäure***) und schliesslich wieder mit heissem Wasser aus. Im Filtrat wird die Essigsäure neutralisirt und das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Die Trennung des Silbers vom Blei ist auch bei Gegenwart von Kupfer und Wismuth anwendbar, da die Oxyde dieser beiden Metalle ebenfalls in glycerinhaltiger Kali- oder Natronlauge löslich sind.

Die vom Verfasser mitgetheilten Analysen stimmen gut mit einander überein.

Zur Bestimmung des Kupfers hat Schwarz†) schon früher eine Titrirung mit xanthogensaurem Kali vorgeschlagen. E. A. Grete,††)

*) Monatshefte für Chemie **1**, 789.

) Vergl. diese Zeitschrift **18, 591.

***) Das Auswaschen mit heisser verdünnter Essigsäure geschieht, um geringe Mengen von kohlensaurem Bleioxyd zu entfernen, welche beim Auswaschen aus der verdünnten Lösung durch Absorption von Kohlensäure gefällt sein könnten.

†) Vergl. diese Zeitschrift **8**, 39.

††) Liebig's Ann. d. Chemie **190**, 218.

welcher die umgekehrte Reaction zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff und xanthogensauren Alkalien benutzt,*) hat sie nun von neuem empfohlen. Er löst das Kupfersalz in Wasser**) unter Zusatz von viel Seignettesalz und titrirt mit einer wässerigen Lösung von xanthogensaurem Kali. Das nahende Ende der Operation lässt sich leicht an dem Verschwinden der blaugrünen Färbung erkennen. Ausserdem gibt das xanthogensaure Kali beim Eintreten in die noch stark kupferhaltige Flüssigkeit anfangs eine braune, rasch in gelb übergehende Fällung, während, wenn nur noch wenig Kupfer in Lösung ist, direct der gelbe Niederschlag entsteht. Ist dieser Punkt erreicht, so klärt man die Flüssigkeit durch Schlagen und fügt nun die Xanthogenatlösung nach und nach in kleinen Mengen zu, bis keine Trübung mehr durch dieselbe hervorgebracht wird.

Da sich der Titer der Xanthogenatlösung etwas ändert, so stellt man am besten ihren Wirkungswerth durch eine bereit gehaltene Kupferlösung von bekanntem Gehalte fest.

Das Norwegium, welches von Tellef Dahll***) aus dem Kupfernickel und Nickelglanz von Oterö dargestellt wurde, ist ein weisses, ziemlich hämmerbares Metall von ungefähr der gleichen Härte wie Kupfer und dem specifischen Gewicht 9,44. Es schmilzt bei beginnender Rothgluth (etwa 254°). In Salzsäure löst sich das Norwegium schwer, in Salpetersäure leicht auf; die Lösung ist blau und wird beim Verdünnen mit Wasser grün; auch in verdünnter Schwefelsäure ist das Metall löslich. Aus der schwach salzsauren Lösung wird durch Zusatz von Wasser Oxychlorid gefällt. In den Auflösungen seiner Salze erzeugen Kali, Ammoniak und kohlensaures Natron einen grünen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuss der Fällungsmittel mit blauer Farbe löst. Schwefelwasserstoff fällt selbst aus sehr stark sauren Lösungen braunes in Schwefelammonium unlösliches Sulfid. Die Boraxperle färbt das Norwegium in der Oxydationsflamme heiss gelblich grün, kalt blau; in der Reductionsflamme wird die blaue Farbe heller. Die Phosphorsalzperle erscheint in der Wärme gelb und wird beim Abkühlen erst smaragdgrün, dann violett und blau. Das Oxyd,

*) Vergl. Abth. III des Berichtes in diesem Hefte S. 133.

**) Liegt eine saure Kupferlösung vor, so neutralisirt man sie zuerst mit kohlensaurem Natron.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **12**, 1731. — Compt. rend. **89**, 47.

mit Soda auf Kohle geschmolzen, wird leicht reducirt, ebenso verhält es sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom.

Eine auffallende Aehnlichkeit hat das Norwegium in seinem Verhalten mit dem Wismuth: von letzterem unterscheidet es sich charakteristisch durch die Löslichkeit seines Oxydhydrats in kaustischem Kali und Natriumcarbonat.

Zur Trennung des Wolframs von Antimon, Arsen und Eisen hat A. Cobenzl*) eine Methode empfohlen, von welcher er bei der Analyse eines Pseudometeorits Gebrauch machte. Die äusserst fein gepulverte Substanz digerirte der Verfasser während 5—6 Tagen mit concentrirter Salpetersäure unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure. Die Lösung sammt der rein gelb aussehenden Wolframsäure brachte er in eine Schale und dampfte auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Den Rückstand nahm er mit ganz verdünnter Salpetersäure auf und dampfte wieder zur Trockne ein, welche Operation er im Ganzen dreimal wiederholte. Den schliesslich erhaltenen Rückstand behandelte er auf dem kochenden Wasserbad mit sehr verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Weinsäure, filtrirte und wusch den nun aus Wolframsäure, durch Säuren nicht aufschliessbaren Silicaten und Kieselsäure bestehenden Rückstand mit wenig Salpetersäure enthaltendem, kochend heissem Wasser aus.

Von den Silicaten und der Kieselsäure lässt sich die Wolframsäure leicht durch Ausziehen mit sehr verdünntem Ammoniak trennen. Die ammoniakalische Lösung, eingedampft und geglüht, liefert reine Wolframsäure. In dem von Wolfram freien Filtrate können Arsen, Antimon und Eisen in bekannter Weise getrennt werden.

Die Angabe Otto's**), die Abscheidung der Wolframsäure durch Zersetzen der Salze mit Salpetersäure gelinge nicht vollständig, indem Metawolframsäure in Lösung bleibe, glaubt Cobenzl dem nicht genügend oft wiederholten Abdampfen mit Salpetersäure beimessen zu müssen.

Zur Trennung des Zinns von Arsen und Antimon hat früher F. W. Clarke***) eine Methode veröffentlicht, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Schwefelverbindungen gegen Oxalsäure beruht.

*) Monatshefte für Chemie **2**, 259.

**) Otto, Lehrbuch der anorg. Chem. 4te Aufl. Bd. 2 [3. Abth.], p. 1107.

***) Chem. News **21**, 124 und diese Zeitschrift **9**, 487.

G. C. Wittstein und A. B. Clark j. *) erklärten dieselbe nach ihren Versuchen als unbrauchbar.

Neuerdings hat Fred. P. Dewey **) die Clarke'sche Methode in Bezug auf die Trennung von Zinn und Antimon einer Prüfung unterworfen.

Als Ursachen, welche veranlassen, dass die Methode unrichtige Resultate liefern kann, bezeichnet Dewey:

1. Den Gehalt der mit Schwefelwasserstoff zu fällenden Lösung an freier Mineralsäure. ***)
2. Zu starke Concentration dieser Lösung.
3. Eine nur einmalige Fällung des Schwefelantimons. ***)

Würde man, um die überschüssige Säure zu verjagen, die Lösung, welche man durch Behandeln von Zinn und Antimon mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder Königswasser erhält, zur Trockne verdampfen, so könnte sich Zinnchlorid resp. Antimonchlorid verflüchtigen. Nach des Verfassers Versuchen lässt sich ein solcher Verlust sicher vermeiden, wenn man der Lösung vor dem Eindampfen eine genügende Menge Chlorkalium zusetzt. Zur Ausführung der Trennung fügt man dem durch Abdampfen erhaltenen Rückstand auf einen Theil Zinn 20 Theile Oxalsäure zu und behandelt mit heissem Wasser. Die klare Lösung wird so verdünnt, dass sich etwa 0,4 *g* Metall in 250 *cc* befinden, zum Kochen erhitzt, und in die kochende Lösung $^1/_2$ Stunde Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Der hierdurch entstehende Niederschlag enthält alles Antimon und einen kleinen Theil des Zinns. Er wird sofort abfiltrirt, ausgewaschen und in Schwefelammonium gelöst. Diese Lösung giesst man in eine kochende Lösung von Oxalsäure und leitet, während man im Kochen erhält, Schwefelwasserstoffgas ein. Hierdurch geht auch der letzte Rest von Zinn in die Lösung über. Der Niederschlag besteht nur aus mit Schwefel gemengtem Schwefelantimon; man filtrirt ihn auf ein gewogenes Filter ab und bestimmt das Antimon nach einer der bekannten Methoden. Die vereinigten Zinnlösungen werden zur Trockne verdampft. Den Rückstand erwärmt man mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, um die Oxalsäure zu zerstören, da diese die Ausfällung des Zinns erschweren würde. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt man das Zinn mit Schwefelwasserstoff und bestimmt es wie gewöhnlich. Die vom Verfasser angeführten Beleganalysen sind ziemlich befriedigend.

*) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. **19**, 551 und diese Zeitschrift **9**, 490.
) American Chemical Journal **1, 244. — Chem. News **40**, 257.
***) Vergl. R. Fresenius, quant. Analyse 6. Aufl., Bd. 1, p. 637 und 638.

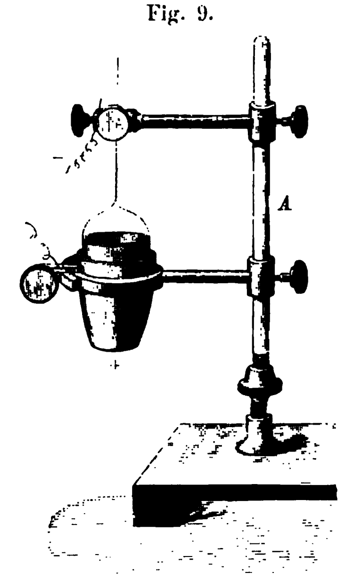
Ueber die elektrolytische Bestimmung der Metalle. In dieser Zeitschrift **17,** 216 wurde über eine Arbeit von A. Riche berichtet, welche sich auf die elektrolytische Bestimmung der Metalle bezog.

Fig. 8.

Riche*) hat nun seine Erfahrungen über diesen Gegenstand eingehender in einer ausführlicheren Abhandlung mitgetheilt. Ich will hier dasjenige, was in dem früheren Berichte noch nicht erwähnt werden konnte, als Ergänzung zu demselben nachtragen.

Beim Blei, Kupfer, Zink und Nickel wendet der Verfasser zur Ausführung der Elektrolyse einen Platintiegel von gewöhnlicher Grösse an, welcher gleichzeitig als positiver Pol dient. Als negativer Pol wird ein Platinconus benutzt (Fig. 8), der an beiden Enden offen, mit einem Bügel versehen ist und sich in seiner Form möglichst der des Tiegels anschliesst. In den Conus sind längliche Oeffnungen geschnitten, welche während der Abscheidung die Erhaltung einer gleichmässigen Concentration ermöglichen. Der Abstand zwischen Conus und Tiegel kann 2 bis 4 *mm* betragen. Fig. 9 zeigt die Gesammtanordnung und bedarf weiter keiner Erklärung, als dass die Stange A, aus nicht leitendem Material, aus Glas, gefertigt ist. Will man den Strom in der Wärme wirken lassen, so kann dies leicht geschehen, indem man den Tiegel in eine Schale mit Wasser tauchen lässt und diese nun erwärmt. Bei grösseren Flüssigkeitsmengen nimmt Riche die Fällung in einem Becherglase vor; er benutzt dann als negative Elektrode einen Platincylinder, als positive ein cylinderförmig zusammengebogenes Platindrahtnetz. Einen rascheren Verlauf der Elektrolyse erreicht er bei dieser Anordnung dadurch, dass er neben dem ausserhalb des Platincylinders be-

Fig. 9.



*) Ann. de chim. et de phys. [5 sér.] **13,** 508.

tiegelförmigen Platindrahtnetz im Innern desselben eine Platinspirale als weitere positive Elektrode wirken lässt. *)

Das Mangan wird durch den galvanischen Strom aus der Lösung des Sulfats, Nitrats oder Chlorürs am positiven Pol als Superoxyd abgeschieden. Bezüglich der Einzelheiten, welche bei der Ausführung zu beobachten sind, verweise ich auf den in dieser Zeitschrift **17,** 216 enthaltenen Bericht. Unterwirft man das schwefelsaure Salz der Elektrolyse, so scheidet sich das Mangansuperoxyd nur am positiven Pole ab. Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man in salpetersaurer Lösung arbeitet. Durch die Einwirkung des aus dem Wasser frei werdenden Wasserstoffs auf die Salpetersäure geht diese zunächst in die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs, schliesslich in Ammoniak über. Sobald aber die Flüssigkeit schwach sauer oder alkalisch wird, setzt sich das Mangansuperoxyd auch an den negativen Pol, die Spirale, an. Es muss diese dann ausser dem Tiegel und dem Filter, durch welches die ausgefällte Flüssigkeit abgegossen wurde, mit geglüht und mit gewogen werden. Das Arbeiten in salpetersaurer Lösung bedingt also, wenn die zu elektrolysirende Flüssigkeit nur Mangan enthält, keinen Fehler; sind aber neben Mangan andere Verbindungen z. B. Magnesia oder Thonerde vorhanden, so werden sich in Folge der eintretenden alkalischen Reaction zu hohe Resultate ergeben. Im Allgemeinen elektrolysirt man am besten die schwefelsauren Salze, deren Lösung zweckmässig mit 2—6 Tropfen Schwefelsäure angesäuert wird. Zahlreiche vom Verfasser ausgeführte Analysen beweisen die Richtigkeit der Angaben.

Hinsichtlich der Methode zur elektrolytischen Bestimmung des Bleies verweise ich zunächst auf den Bericht in dieser Zeitschrift **17,** 216. In der ausführlichen Abhandlung räth Riche, die stark saure Lösung **) in der Wärme bei 60 bis 90° C. der Einwirkung des Stromes zu unterwerfen. Bei Beobachtung dieser Angaben soll die sonst leicht erfolgende Abscheidung von metallischem Blei am negativen Pol vermieden und die Fällung beschleunigt werden. Der Verfasser empfiehlt ferner die Anwendung eines Bunsen'schen, Marié-Davy'schen oder bei kleineren Quantitäten eines Leclanché'schen Elementes. Enthält

*) Vergl. diese Zeitschrift **11,** 6.

) Nach Luckow (diese Zeitschrift **19, 15) gelingt die vollständige Abscheidung des Bleies als Hyperoxyd nur bei Anwesenheit von mehr als 10 % freier Salpetersäure.

die zu elektrolysirende Flüssigkeit weniger als 30 *mg* Blei, so haftet der entstehende Ueberzug fest auf Platin; der Verfasser erachtet es dann für zweckmässig den Platinkegel, dem sonstigen Gebrauch entgegen, als positive Elektrode zu benutzen.

Die angeführten Belege erstrecken sich ausser auf die Bestimmung des Bleies, wenn es allein in Lösung ist, auf die quantitative Ermittelung kleiner Bleimengen bei Gegenwart von Nickel, Aluminium, Zink, Uran, alkalischen Erden und Alkalien. Chromsaure und arsensaure Alkalisalze beeinträchtigen die Abscheidung des Bleies nicht. Ist Eisen zugegen und die Flüssigkeit nicht sehr sauer, so lässt sich in dem abgeschiedenen Bleisuperoxyd ein Gehalt an Eisen nachweisen: Cadmium, Strontium und Kobalt verhalten sich wie Eisen.

Fügt man zu einer Auflösung von Blei in Salpetersäure Oxalsäure im Ueberschuss und setzt der Einwirkung des Stromes aus, so überzieht sich der negative Pol mit fest anhaftendem Blei, ohne dass eine Abscheidung von Bleisuperoxyd stattfindet. Trotz der sich unaufhörlich entwickelnden Gasblasen, welche leicht zu Verlusten Anlass geben, waren die von dem Verfasser erzielten Analysenresultate zufriedenstellend.

Blei und Silber kann man nach Riche durch Elektrolyse trennen. Ersteres wird als Bleisuperoxyd am positiven, letzteres als Silber am negativen Pol abgeschieden.*) Die Zersetzung nimmt man in der Wärme vor.

Die elektrolytische Abscheidung des Kupfers**) bewerkstelligt Riche mit einem einzigen Bunsen'schen Element. Er verfährt folgendermaassen:

Die schwefelsaure oder salpetersaure Lösung wird bis fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit bei 60 bis 90° C. elektrolysirt. Das Kupfer scheidet sich rasch als schön rother, festhaftender Ueberzug auf der negativen Elektrode ab. Nach beendeter Fällung hebt man den Conus, ohne den Strom zu unterbrechen, aus dem Tiegel heraus und taucht ihn sofort in destillirtes Wasser ein. Er wird bei 50 bis 60° C. getrocknet und gewogen. 1 *g* Kupfer lieferte bei Anwendung von 4 *cc* Salpetersäure nach $3^1/_2$ Stunden einen Niederschlag im Gewicht von 0,9995 *g* Kupfer.

*) Nach Luckow (diese Zeitschrift **19**, 16) soll der entstehende Silberniederschlag bleihaltig sein.

) Vergl. diese Zeitschrift **3, 334; **7**, 253; **8**, 23; **11**, 1; **14**, 350; **15**, 297 und 336; **19**, 14.

0.02 *mg* Kupfer liessen sich noch als rother Schein auf Platin nachweisen. Nach den Versuchen von Riche kann man das Kupfer sowohl in sehr minimaler als auch vorwiegender Menge neben Blei, Cadmium, Nickel. Eisen, Mangan, Aluminium, Zink. Uran, alkalischen Erden und Alkalien bestimmen. Blei und Mangan werden gleichzeitig, wie vorher besprochen, in einem zum Wägen geeigneten Zustand abgeschieden. Eisen bedingt die Vorsicht, dass man die Zersetzung bei einer Temperatur vornimmt, die 70° C. nicht übersteigt. Essigsäure, Phosphorsäure und Weinsäure beeinträchtigen in salpetersaurer Lösung die Fällung des Kupfers nicht. Riche macht hiervon bei der Prüfung des Essigs auf etwaigen Kupfergehalt Anwendung.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Zinks*) hat Riche folgende Methode empfohlen:

Er lässt in einer nur mit wenigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Lösung bei Gegenwart von schwefelsaurem Ammon unter Abkühlen den Strom wirken. Etwa vorhandene Salpetersäure entfernt er vorher durch Abdampfen mit Schwefelsäure. Die Fällung wird mit 2 Bunsen'schen Elementen ausgeführt und soll sich das Zink festhaftend auf die Elektrode niederschlagen. Zweckmässig fügt man während der Abscheidung weiteres schwefelsaures Ammon zu und prüft die ausgefällte Flüssigkeit ein zweites Mal elektrolytisch. Der Verfasser hat eine Reihe von Analysen mit zufriedenstellendem Resultat ausgeführt. Bei Anwesenheit von Zink und Kupfer oder von Zink und kleinen Mengen von Silber kann man durch einen schwachen Strom das Kupfer resp. das Silber zuerst auf der negativen Elektrode niederschlagen und dann durch einen stärkeren das Zink fällen. Blei und Zink lassen sich trennen, indem man das Blei in salpetersaurer, das Zink in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch bestimmt. Mangan und Zink scheiden sich in schwefelsaurer Lösung das eine am positiven, das andere am negativen Pol ab. Magnesia und Alkalien üben keinen nachtheiligen Einfluss auf die Bestimmung des Zinks aus; Eisen dagegen muss stets aus der Lösung entfernt werden.

Die elektrolytische Bestimmung des Nickels**) führt Riche, besonders bei Gegenwart von Mangan und Magnesia, so aus, dass er die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung bei 60 bis 80° C. der Ein-

*) Vergl. diese Zeitschrift **16**, 469; **18**, 587, 588; **19**, 16, 17.

) Vergl. diese Zeitschrift **3, 334; **8**, 23; **11**, 10; **15**, 300, 335; **16**, 344; **17**, 216; **18**, 523; **19**, 16, 314.

wirkung des Stromes unterwirft. Der Verfasser zeigt an Belegen, dass ihm nicht nur die Abscheidung des Nickels, sondern auch die Trennung vom Mangan und gleichzeitige Bestimmung dieses Metalls in zufriedenstellender Weise gelungen sei. Die elektrolytische Fällung des Nickels aus saurer Lösung steht mit den Angaben Wrightson's *) und Luckow's**) im Widerspruch.

Eine volumetrische Bestimmung des Fluors hat Samuel L. Penfield***) auf die Umsetzung des Fluorsiliciums mit Wasser gegründet. Die gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure lässt sich nicht direct titriren, weil die entstehenden Salze nur in saurer Lösung beständig sind. Der Verfasser empfiehlt deshalb die Kieselfluorwasserstoffsäure so zu bestimmen, dass man ihrer wässerigen Lösung ein gleiches Volumen Alkohol zufügt, mit Chlorkalium fällt und die in äquivalenter Menge auftretende Salzsäure maassanalytisch ermittelt.

Zur Ausführung bringt man die feingepulverte Fluorverbindung in einen Kolben und mischt, vorausgesetzt dass kein Silicat vorliegt, 10 *g* Quarzpulver bei. Das Vorhandensein einiger grösserer Quarzstückchen soll das Mischen erleichtern. Man übergiesst nun mit 30—40 *cc* kalter reiner Schwefelsäure und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Kork, in welchem sich 2 Glasröhren, eine längere und eine kürzere befinden. Durch die längere Glasröhre lässt man einen trockenen Luftstrom eintreten, durch die kürzere leitet man das Gemisch von Luft und sich entwickelndem Fluorsiliciumgas in ein System von U-förmigen Röhren. Die dem Entwicklungsgefäss zunächst befindliche Röhre muss vollständig trocken sein; sie wird mit kaltem Wasser gekühlt und soll sich in ihr die mit übergehende Schwefelsäure verdichten. Die zweite und dritte sind zur Zersetzung des Fluorsiliciums bestimmt; sie enthalten eine mit Alkohol versetzte Lösung von Chlorkalium. Die Abscheidung der Kieselsäure geht grösstentheils in dem zweiten U-förmigen Rohr vor sich, kaum nennenswerthe Mengen von Fluorsilicium gelangen noch in das dritte. Den ganzen Apparat ordnet man so an, dass das Entwicklungsgefäss auf einer Eisenplatte auf 150—160° C. erwärmt werden kann. Ein auf derselben Eisenplatte befindlicher, mit etwas Schwefelsäure gefüllter Kolben ent-

*) Diese Zeitschrift **15**, 300.

) Diese Zeitschrift **19, 16.

***) American Chemical Journal **1**, 27.

hält ein Thermometer und ermöglicht so eine Controle der Temperatur. Die Ausführung einer Bestimmung nimmt etwa 2 Stunden in Anspruch. Die gebildete Salzsäure titrirt man am besten in den U-förmigen Röhren selbst. Als Flüssigkeit von bekanntem Gehalt benutzte Verfasser eine Ammoniaklösung, welche dem Volumen nach zur Hälfte aus Alkohol bestand. Die mitgetheilten Analysenresultate zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung.

Ist neben Fluor Chlor in der zu untersuchenden Substanz vorhanden, so ersetzt man das nach dem Entwicklungsgefäss eingeschaltete leere U-Rohr durch ein anderes mit Bimssteinstücken, die wasserfreies schwefelsaures Kupfer enthalten, gefülltes.

H. Gilbert*) hat nach der beschriebenen Methode Bestimmungen mit zufriedenstellendem Resultat ausgeführt. Da in den U-förmigen Röhren, welche Penfield anwendet, die abgeschiedene Kieselsäure sich leicht fest an die Biegung der Röhre ansetzt und einen regelmässigen Durchgang des Gases hindert, so hat Gilbert vorgezogen, die Zersetzung mit alkoholischer Chlorkaliumlösung in einer Waschflasche vorzunehmen, auf deren Boden sich eine Schicht Quecksilber befindet, in welche das Gaszuleitungsrohr eintaucht. Eine einzige Waschflasche soll zu vollständiger Zersetzung genügen.

Zur Bestimmung des Schwefels in Substanzen, welche gleichzeitig Kohlenstoff enthalten, wie z. B. den Producten der Eisenindustrie, den Erzen und den Brennmaterialien, hat A. Kollert **) eine Methode mitgetheilt, welche schon längere Zeit auf den Werken von Creuzot ausgeführt wird.

Entwickelt man den Schwefel als Schwefelwasserstoff und leitet diesen in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so sollen dadurch, dass ein Theil des Schwefels in kohlenstoffhaltiger Verbindung entweicht, zu niedrige Resultate erhalten werden. Der Verfasser empfiehlt deshalb, die zu analysirende Substanz in einem ca. 25 *mm* weiten Porzellanrohr bis zur oxydirenden Rothgluth zu erhitzen unter gleichzeitigem Durchleiten eines Gasgemisches, welches aus 3 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Kohlensäure ***) besteht. Der Schwefel soll in sehr kurzer Zeit in Schwefel-

*) Correspondenzbl. des Vereins analytischer Chemiker **3**, 114.

) Dingler's polyt. Journ. **233, 124.

***) Dass ganz genaues Einhalten dieses Verhältnisses nicht erforderlich ist, erhellt daraus, dass die Gase direct entwickelt und eingeleitet werden können.

wasserstoff übergeführt werden, ohne dass eine Zersetzung oder Oxydation desselben zu befürchten sei. Das so erhaltene Gas wird zuerst in einen Kolben, dann in eine schwach mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet. Selbstverständlich müssen die zur Verwendung kommenden Gase frei von Schwefelwasserstoff sein. Die Anwesenheit selbst grosser Mengen von Phosphor und Arsen sollen die Genauigkeit der Methode nicht beeinträchtigen.

Zur Bestimmung des Schwefels in Roheisen, Eisen und Stahl nimmt man 2 *g* höchstens 4 *g* der ganz fein gepulverten Substanz. Erze und Schlacken, welche für sich allein zusammensintern würden, mischt man mit Thonerde: gewöhnlich genügt ein Zusatz von 2 *g* Thonerde auf 4 *g* derselben. Zur Untersuchung der Cokes und Kohlen genügen 0,5 *g*. Im letzteren Fall muss man das Erhitzen der Röhre so leiten, dass keine Condensationsproducte zurückbleiben, und ist die Zersetzung nicht eher als beendigt zu betrachten, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Liegen sehr schwefelhaltige Substanzen vor, z. B. ein Schwefelmetall, so darf man nur eine sehr kleine Menge zur Analyse nehmen, muss die Temperatur sehr langsam steigern und den Wasserstoff in grossem Ueberschuss zuführen.

Ueber die Fällung des phosphormolybdänsauren Ammons bei Gegenwart von Salzen organischer Säuren. J. W. Mallet*) hat nachgewiesen, dass, wenn auch eine bedeutende Menge citronensaures Ammon zugegen ist, molybdänsaures Ammon in einer phosphorsäurehaltigen Lösung doch einen Niederschlag erzeugt, während Eggertz**) angibt, dass Weinsäure und andere organische Substanzen die Fällung des phosphormolybdänsauren Ammons ganz und gar verhindern. Eine vollständige Ausfällung wurde jedoch auch von Mallet nicht erzielt; die Menge der in Lösung bleibenden Phosphorsäure ist so beträchtlich, dass der Verfasser ebenfalls nur dazu rathen kann, nach dem Ausziehen eines Superphosphats mit citronensaurem Ammon die organische Substanz zu zerstören, ehe man die Phosphorsäure ausfällt.

*) American chemical Journal 3, 232.

**) R. Fresenius, quant. Anal. 6. Aufl., Bd. 1, p. 205.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Eine Reaction der Weinsteinsäure, welche H. J. H. Fenton*) mittheilt, eignet sich namentlich zur Unterscheidung von Citronensäure und anderen organischen Säuren. Fügt man zu einer Lösung von freier Weinsteinsäure oder einem Alkalisalz derselben etwas Eisenchlorür oder schwefelsaures Eisenoxydul, dann einen oder zwei Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und schliesslich einen Ueberschuss von freiem Alkali, so tritt eine schön violette Färbung auf. Dieselbe kann nicht, wie man auf den ersten Blick anzunehmen geneigt ist, durch das Auftreten eines eisensauren Salzes entstanden sein, denn sie wird durch Chlor oder unterchlorigsaure Salze in alkalischer Lösung zerstört, während Eisensäure unter diesen Umständen unverändert bleibt. Ausserdem kann man sogar aus der violetten Flüssigkeit durch Zusatz von Ferrocyankalium und schwaches Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure alles Eisen ausfällen und dann in dem so erhaltenen farblosen Filtrat durch Zufügen einer kleinen Menge eines Eisenoxydulsalzes sofort wieder die violette Farbe hervorrufen. Auch Eisenoxydsalzlösungen üben diese Wirkung aus, indem sie wahrscheinlich zunächst reducirt werden. Die farblose Flüssigkeit hat nämlich sehr stark reducirende Eigenschaften; so werden Silber- und Quecksilbersalze, übermangansaures und doppeltchromsaures Kali schon in der Kälte durch dieselbe reducirt. Aus Kupferoxydsalzlösungen wird in der Kälte Kupferoxydul, in der Wärme metallisches Kupfer ausgeschieden. Man kann diese Lösung im Vacuum bis zur Trockne eindampfen ohne ihre Eigenschaften zu vernichten. Sie enthält offenbar ein Zersetzungs- oder Oxydationsproduct der Weinsteinsäure, doch ist es dem Verfasser bis jetzt noch nicht gelungen diesen interessanten Körper frei von weinsteinsauren Salzen zu erhalten. Statt des Wasserstoffsuperoxyds lassen sich auch andere Oxydationsmittel z. B. Chlorwasser, unterchlorigsaures Natron, angesäuerte Chamäleonlösung, dagegen nicht salpetrige Säure anwenden, doch muss man dabei einen Ueberschuss derselben vermeiden. Sogar die atmosphärische Luft kann schon, wenn sie einige Zeit auf feuchtes weinsteinsaures Eisenoxydul

*) Chem News 43, 110.

einwirkt, demselben die Fähigkeit ertheilen beim Zusammenbringen mit überschüssigem freiem Alkali die violette Färbung, wenn auch nur in geringem Maasse, anzunehmen. Aus dem Umstande, dass Luft aus dem Freien sich hierbei wirksamer erweist als Zimmerluft, schliesst der Verfasser, dass die betreffende Wirkung hauptsächlich durch das in der Luft vorhandene Ozon hervorgebracht werde. Auch durch die Elektrolyse von Weinsäurelösung unter Anwendung einer Eisenplatte als positive Elektrode und nachheriges Uebersättigen mit einem Alkali entsteht die Färbung.

Die Reaction scheint recht geeignet zur Erkennung der Weinsteinsäure, doch muss die zu prüfende Substanz frei von Schwermetallen und oxydirenden Substanzen sein.

Zum Nachweis des Chloralhydrats hat Frank Ogston*) folgende Reaction angegeben. Setzt man zu einer nicht zu concentrirten Chloralhydratlösung gelbes Schwefelammonium, so nimmt die Flüssigkeit nach einiger Zeit eine orangegelbe Färbung an; bei längerem Stehen wird die Farbe immer dunkler, zuletzt braun, es entwickelt sich ein sehr unangenehm riechendes Gas und es scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag aus. Erhitzt man die Flüssigkeit bald nach der Vermischung, so erfolgt die Ausscheidung des in diesem Falle mehr roth gefärbten Niederschlages sofort. Ueber die Empfindlichkeit der Reaction geben folgende Versuche Aufschluss. 0,01 *g* Chloralhydrat gaben nach Zusatz von Schwefelammonium nach 6 Stunden Braunfärbung, Geruch und Niederschlag. 0,001 *g* ergaben nach 12 Stunden nur eine orangegelbe Farbe; von der Bildung eines Niederschlages oder von einem Geruch war nichts wahrzunehmen. 0,0001 *g* ergaben nach längerer Zeit nur eine strohgelbe Färbung.

Butylchloral und das sogenannte Crotonchloral geben dieselbe Reaction, während andere Substanzen sie nicht hervorrufen.

Verhalten des Zuckers gegen Arsensäure. Nach einer ohne Angabe des Verfassers mitgetheilten Notiz**) entsteht, wenn man eine Lösung von freier Arsensäure mit einer Lösung von Zucker vermischt und einige Stunden stehen lässt eine rosa Färbung, die bald in ein mehrere Tage andauerndes Purpurroth übergeht. Milchzucker, Mannit

*) Pharm. Zeitschrift für Russland **19**, 77.

) The drugg. circ. and chem. Gaz. 1880, 117. — Pharm. Zeitschrift für Russland **20, 31.

und Traubenzucker bewirken ähnliche Färbungen, während Süssholzzucker und andere Körper wie Stärke, Gummi etc. sich indifferent verhalten. Arsensaure Salze, sowie arsenige Säure rufen die Reaction nicht hervor.

Die Verbindungen der Stärke und des Dextrins mit freiem Jod*) hat Spencer Umfreville Pickering**) namentlich auch in Bezug auf ihre Beständigkeit untersucht und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen.

Bekanntlich entfärbt sich eine durch suspendirtes Jodamylum blau gefärbte Flüssigkeit beim Erhitzen. Nach des Verfassers Beobachtungen tritt aber diese Entfärbung nicht immer bei derselben Temperatur ein, sondern es hängt dies davon ab, wie intensiv die Flüssigkeit anfangs gefärbt war, so wurde z. B. eine ursprünglich nur mässig gebläute Flüssigkeit schon bei 58° ganz farblos, während eine tief gebläute Flüssigkeit erst beim Erhitzen auf 99° ihre Farbe verlor. Ebenso ist auch die Temperatur, bei welcher beim Abkühlen einer solchen entfärbten Flüssigkeit zuerst wieder eine Bläuung eintritt, abhängig von dem ursprünglichen Gehalt an Jodamylum. So färbte sich die zuletzt erwähnte Flüssigkeit schon bei 63° wieder blau, während die erst erwähnte schwächere Lösung bis auf 49° abgekühlt werden musste, ehe Blaufärbung sichtbar wurde. Im Allgemeinen liegt die Temperatur, bei der sich beim Abkühlen wieder eine Blaufärbung zeigt, immer tiefer als die, bei welcher die Flüssigkeit sich ganz entfärbte und die Intensität der durch Abkühlung wieder hervorgerufenen Bläuung wird auch niemals so gross, als sie vor dem Erhitzen war. Diese Abnahme der Intensität ist um so grösser, je allmählicher die Abkühlung statt fand. Der Verfasser glaubt die Erklärung dieser Verhältnisse darin suchen zu dürfen, dass das Jod, welches durch die Erhitzung aus seiner Verbindung mit der Stärke frei gemacht ist, zum Theil Jodwasserstoff bildet, aus welchem dann beim Abkühlen nicht wieder Jodamylum entstehen kann.

*) Vergl. hierzu R. Fresenius, Ann. d. Chem. u. Pharm. **102**, 184. — Diese Zeitschrift **1**, 84 u. 465. — Pohl, diese Zeitschrift **1**, 84. — Personne und Schönbein ebenda **1**, 369. — Béchamp ebenda **1**, 465. — Biot u. Persoz und Scheibler ebenda **10**, 373. — L. Bondonneau ebenda **16**, 114. — Musculus u. Gruber ebenda **18**, 109. — O'Sullivan und Brown u. Heron ebenda **19**, 213.

) Chem. News **42, 311.

Während nun bei erhöhter Temperatur die Jodstärke so leicht zerfällt, so scheint sie bei niedrigerer Temperatur ziemlich beständig zu sein. So versetzte der Verfasser von zwei ganz gleichen, schwachen Jodlösungen die eine mit etwas Stärke, die andere nicht, und liess sie neben einander stehen. Er beobachtete dabei, dass sich das Jod aus der letzteren Lösung viel rascher verflüchtigte als aus der ersteren. Umgekehrt glaubt auch der Verfasser, dass die Stärke, wenn sie mit Jod verbunden ist, sich viel weniger leicht in Dextrin umwandelt, ja dass sich eine mit Jod im Ueberschuss *) versetzte Stärkelösung unbebegrenzt lang unverändert aufbewahren lässt.

Auch mit Dextrin bildet das freie Jod eine gefärbte Verbindung und zwar ist dieselbe tief dunkelbraun. Sie unterscheidet sich ausserdem hauptsächlich dadurch von der Jodstärke, dass sie in Wasser löslich ist und sich deshalb niemals wie das Jodamylum beim Stehen am Boden absetzt. Die Reaction des Jods auf Dextrin ist bei weitem weniger empfindlich, als die auf Stärke, **) denn während der Verfasser bei Anwendung von 200 *cc* Flüssigkeit in einem Becherglase die durch Jod hervorgebrachte Blaufärbung noch in einer Lösung erkennen konnte, die 0,0001 % Stärke enthielt, beobachtete er unter gleichen Umständen die Dextrinreaction erst in einer Lösung von 0,005 % Dextringehalt.

Während bei Stärke schon der erste Tropfen einer verdünnten Jodlösung eine bleibende Blaufärbung hervorruft, verschwindet die in einer Dextrinlösung durch eine geringe Jodmenge hervorgebrachte Bräunung anfangs wieder und erst, wenn eine etwas grössere Jodmenge vorhanden ist, tritt eine dauernde Bräunung auf. ***)

Beim Erhitzen verhält sich die Jodverbindung des Dextrins ganz analog der der Stärke, d. h. sie wird entfärbt und erlangt beim Abkühlen ihre Färbung wieder. Aber auch hier sind die Temperaturen der Entfärbung und Wiederfärbung keine bestimmten, sondern sie hängen

*) Wenn dafür gesorgt wird, dass das Jod immer im Ueberschuss vorhanden bleibt.

) Ueber die Empfindlichkeit der Reaction im umgekehrten Sinne, d. h. darüber wie kleine Jodmengen sich durch dieselbe noch entdecken lassen vergl. R. Fresenius, diese Zeitschrift **1, 465.

***) Der Verfasser glaubt, dass sich hierdurch alle die verschiedenartigen Angaben über das Verhalten von Dextrin gegen Jod erklären lassen und hält die Annahme von verschiedenen Dextrinsorten, welche von Mulder, Griessmayer, Bondonneau, Musculus u. Gruber und Anderen gemacht worden ist, für nicht geboten.

von der Intensität der ursprünglichen Färbung ab. Im Vergleich zu der Jodstärke liegen aber diese Temperaturen beim Joddextrin entschieden niedriger.

Die eben beschriebenen Erscheinungen lassen sich am käuflichen Dextrin nicht wohl direct beobachten, weil dasselbe immer noch eine gewisse Menge von Stärke enthält. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 140—160° kann man diese auch noch in Dextrin verwandeln und es tritt nun beim Zusatz von Jod eine rein braune Färbung auf.

Die angegebenen Reactionen lassen sich nach dem Verfasser sehr gut zum Nachweis von Stärke und Dextrin neben einander verwenden. Zur Auffindung kleiner Stärkemengen neben viel Dextrin ist besonders zu beachten, dass, wenn überhaupt Stärke vorhanden ist, beim Zufügen kleiner Jodmengen anfangs eine reine Blaufärbung auftritt und erst beim Zusatz von mehr Jod die Farbe durch Violett und die verschiedenen Nüancen von Rothbraun schliesslich in Braun übergeht. Erhitzt man die Flüssigkeit, so verschwindet erst die braune und zuletzt die blaue Farbe, beim Abkühlen treten sie in umgekehrter Reihenfolge wieder auf.

Gilt es Dextrin neben viel Stärke nachzuweisen, so ist die Löslichkeit des Joddextrins, das sich nicht mit der Jodstärke absetzt, von besonderer Wichtigkeit.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

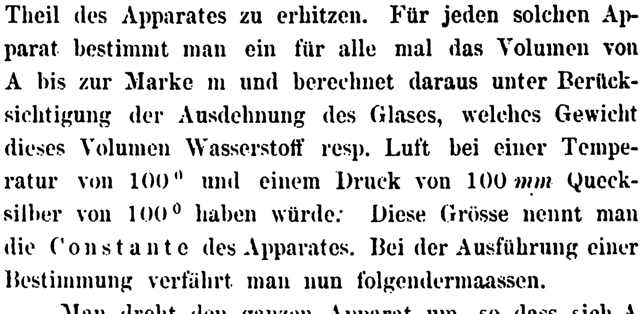
Zur Bestimmung der Dampfdichte im Barometerrohre empfehlen Ch. A. Bell und F. L. Teed*) ein Verfahren, welches von dem gewöhnlichen dadurch abweicht, dass der Dampf dabei immer auf dasselbe Volumen gebracht wird und dass der Druck des Dampfes, welcher durch den äusseren Luftdruck nicht beeinflusst wird, sich durch eine einzige Ablesung leicht ermitteln lässt.

Der von den Verfassern benutzte Apparat ist in seiner einfachsten Form in Fig. 10 (a. f. Seite) abgebildet. Er besteht aus einem zur Aufnahme des Dampfes bestimmten cylindrischen Glasgefäss A (von etwa 38 *cm* Länge und 3,3 *cm* innerem Durchmesser), welches an einem Ende geschlossen ist. Am anderen Ende geht es in eine etwa 8 *mm* weite und 83 *cm* lange Röhre B über. An diese sind seitlich die zweimal rechtwinklig

*) Journal of the chem. soc. 1880, p. 576.

gebogenen Röhren C und D angeschmolzen. C ist oben zugeschmolzen und mit einer Millimetereintheilung versehen, deren Nullpunkt in gleicher Höhe mit der auf B angebrachten Marke m liegt. D ist am unteren Ende offen, kann jedoch durch den Hahn h verschlossen werden. Das Rohr B, welches ebenfalls unten offen ist, kann durch den Stopfen s verschlossen werden. Die oberen Theile des Apparates, also A, C und ein Theil von B, sind mit einem Glascylinder E umgeben, welcher dazu dient durch bei a zu- und bei b wieder abgeleiteten Dampf diesen Theil des Apparates zu erhitzen. Für jeden solchen Apparat bestimmt man ein für alle mal das Volumen von A bis zur Marke m und berechnet daraus unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases, welches Gewicht dieses Volumen Wasserstoff resp. Luft bei einer Temperatur von 100° und einem Druck von 100 *mm* Quecksilber von 100° haben würde. Diese Grösse nennt man die Constante des Apparates. Bei der Ausführung einer Bestimmung verfährt man nun folgendermaassen.

Fig. 10.



Man dreht den ganzen Apparat um, so dass sich A unten befindet, nimmt den Stopfen s ab und füllt nun durch B den ganzen Apparat mit Quecksilber, wobei man Sorge trägt, dass möglichst alle Luft aus A und C entfernt wird. Dann bringt man die Substanz, die sich in einem kleinen zugeschmolzenen Glasröhrchen befindet, auf die Oberfläche des Quecksilbers in B, setzt bei geöffnetem Hahn h den Stopfen s auf, schliesst dann den Hahn und dreht den Apparat um, wobei das Gefässchen mit der Substanz nach A gelangt. Jetzt öffnet man den Hahn h und lässt so viel Quecksilber auslaufen, dass A und C mit einander communiciren. Dadurch wird nämlich bewirkt, dass, wenn etwa ein Rest von Luft in einem dieser beiden Theile zurück geblieben sein sollte, diese Luft jetzt gleichmässig auf A und C vertheilt wird. Dann bringt man die Mündung von D unter Quecksilber und lässt durch Schiefhalten des ganzen Apparates so viel Quecksilber eintreten, dass A etwa zu $^1/_6$ damit angefüllt ist, dann schliesst man h, stellt den Apparat vertical und lässt Dampf in den von E umschlossenen Raum treten. Wenn dann durch die Hitze das die Substanz enthaltende Gefässchen gesprengt und der ganze obere Theil des Apparates gleich-

mässig erhitzt ist, öffnet man den Hahn h und lässt so lange Quecksilber auslaufen, bis es eben an m steht. Man braucht nun nur die Höhe der Quecksilbersäule in C über m zu messen, um den Druck des Gases in A, ausgedrückt in Quecksilber von 100°, zu erfahren. Multiplicirt man diesen Druck mit der Constanten des Apparates und dividirt mit diesem Product in das Gewicht der angewandten Substanz, so erhält man die auf Wasserstoff resp. Luft bezogene Dampfdichte.

Man hat also nur eine Ablesung zu machen und die Berechnung ist sehr einfach. Der einzige Fehler der Methode ist, dass die in dem Barometerrohre C befindliche geringe Luftmenge etwas weniger verdünnt ist als die in A, weil das Quecksilber in C höher steht. Dieser übrigens sehr unbedeutende Fehler lässt sich auf ein Minimum reduciren, wenn man am oberen Ende von C eine Kugel anbringt.

Die Verfasser geben auch noch eine etwas andere Form ihres Apparates an, bei welcher die Hahnröhre D ganz fehlt und die nicht verschlossene Röhre B in eine etwa 60 *cm* tiefe Quecksilberwanne taucht. In diesem Falle wird der Quecksilberstand in A resp. B nicht durch Abfliessenlassen von Quecksilber regulirt, sondern durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen von B in die Quecksilberwanne.

Die von den Verfassern mitgetheilten Belege zeigen eine recht befriedigende Uebereinstimmung mit der Theorie und mit den auf andere Weise ausgeführten Bestimmungen. Dieselben sind alle bei 100° ausgeführt, es ist jedoch kein Grund vorhanden anzunehmen, dass die Resultate bei höheren Temperaturen — wobei natürlich andere Werthe für die »Constante« des Apparates eingesetzt werden müssen — weniger genau ausfallen sollten.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Gehaltsbestimmung des wässrigen Glycerins *) sind in letzter Zeit wieder zwei Vorschläge gemacht worden, welche beide auf neuen Principien beruhen, von denen aber nur der eine bis jetzt zu einer praktisch verwendbaren Methode ausgebildet ist.

Th. Morawski **) hat gelegentlich seiner Studien über die verschiedenen Bleiglyceride beobachtet, dass beim Erhitzen von Glycerin mit überschüssigem Bleioxyd auf 130° immer dasselbe, bei dieser Tem-

*) Vergl. hierzu Wilhelm Lenz, diese Zeitschrift **19**, 297.

) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **22, 416.

peratur nicht flüchtige Monoplumboglycerid gebildet wird, gleichgültig ob das Glycerin mit viel oder wenig Wasser gemischt war.

Die Bildung des Bleiglycerides geht nach der Formel:

$$PbO + C_3H_8O_3 = C_3H_6PbO_3 + H_2O$$

vor sich.

Dampft man daher eine gewogene Menge wasserhaltigen Glycerins über einer gewogenen (überschüssigen) Menge Bleioxyd ein und erhitzt bis zum constanten Gewichte auf 130°, so ergibt die Differenz des nun erhaltenen Gewichtes und des ursprünglich verwandten Bleioxyds die Menge des in der gebildeten Bleiverbindung enthaltenen Glycerinrestes $C_3H_6O_2$. Aus dieser kann man nun durch Multiplication mit 1,3429 die ursprünglich vorhanden gewesene Glycerinmenge finden. Denn es verhält sich der Glycerinrest $C_3H_6O_2$ (84) zu dem Glycerin $C_3H_8O_3$ (92) wie 84 : 92 oder wie 1 : 1,3429.

Der Verfasser stellte Versuche mit verschieden verdünnten Glycerinen (10 % — 77 %) an um die Methode auf ihre Verwendbarkeit zu prüfen und erhielt dabei Resultate,*) die er selbst für noch nicht hinreichend genau hält; doch glaubt er, dass sich bei weiterer Durcharbeitung eine brauchbare Methode auf das angegebene Princip werde gründen lassen. Ich kann also vor der Hand von der Angabe der Details absehen und will nur noch bemerken, dass der Verfasser etwa 50—60 *g* Bleioxyd auf 2—3 *g* Glycerin anwandte.

Auf einer gänzlich anderen Grundlage beruht die von John Muter**) vorgeschlagene Methode. Bei derselben wird nämlich die Menge des Glycerins dadurch ermittelt, dass man bestimmt wie viel Kupferoxyd durch dasselbe bei Anwesenheit von überschüssigem Aetzkali in Lösung gehalten werden kann. Der Verfasser verfährt folgendermaassen.

In einen ziemlich engen graduirten Cylinder, welcher einen seitlichen Abflusshahn in solcher Höhe hat, dass das unter demselben liegende Volumen der Röhre noch 50 *cc* beträgt, bringt man 1 *g* des zu untersuchenden Glycerins, fügt 50 *cc* einer starken Kalilauge (1 : 2) zu

*) Die Differenzen betragen durchschnittlich etwa 0,6 %, doch kommen in 2 Fällen unter 12 auch doppelt so grosse Abweichungen vor. Es ist übrigens hierzu zu bemerken, dass die Controle durch Bestimmung des specifischen Gewichtes und Ermittelung des Glyceringehaltes mit Hülfe der Tabelle von Champion und Pellet ausgeführt wurde. Wie W. Lenz (a. a. O.) gezeigt hat, erhält man jedoch auf diese Weise keine zuverlässigen Resultate.

**) The Analyst 6, 41.

und versetzt dann nach und nach unter Umschütteln so lange mit einer schwachen Kupfervitriollösung bis sich ein ziemlich beträchtlicher bleibender Niederschlag von Kupferoxydhydrat gebildet hat, dann füllt man bis zu einem bestimmten Volumen auf, mischt und lässt absitzen. Wenn dies geschehen, lässt man aus dem seitlichen Hahn ein bestimmtes Volumen der tief blau gefärbten ganz klaren Flüssigkeit in ein Becherglas laufen, säuert mit Salpetersäure eben an und versetzt mit Ammon in erheblichem Ueberschuss. In diese Flüssigkeit lässt man aus einer Bürette so viel einer Lösung von reinem Cyankalium fliessen, bis Entfärbung eintritt. Von dem so verbrauchten Volumen muss man nun noch dasjenige abziehen, welches man bei einem ein für alle mal angestellten, blinden Versuch mit denselben Reagentien ohne Glycerin verbraucht. Es rührt dies daher, dass das Kupferoxydhydrat in starker Kalilauge nicht ganz unlöslich ist und man demnach auch ohne Glycerin doch eine etwas blaue Lösung erhält.

Durch einen in ganz gleicher Weise mit reinem Glycerin ausgeführten Versuch stellt man den Wirkungswerth der Cyankaliumlösung fest und berechnet danach aus dem verbrauchten Volum von Cyankalium den Procentgehalt des zu prüfenden Glycerins.

Selbstverständlich kann auch die Bestimmung des in Lösung gehaltenen Kupfers statt durch die bekanntlich nicht sehr genaue Titrirung mit Cyankalium auf irgend eine andere Weise ausgeführt werden. Aber auch schon in der eben beschriebenen Art liefert die Methode ganz befriedigende Resultate, wie sich aus folgenden, von dem Verfasser ganz beliebig herausgegriffenen Belegzahlen ergibt:

	angewandt	gefunden
1)	1,000 *g*	0,985 *g*
2)	0,905 «	0,922 «
3)	0,900 «	0,905 «
4)	0,500 «	0,498 «
5)	0,505 «	0,502 «
6)	0,504 «	0,501 «
7)	0,250 «	0,248 «
8)	0,251 «	0,254 «
9)	0,252 «	0,249 «

Muter bemerkt dazu, dass die Resultate der beiden ersten Bestimmungen die schlechtesten sind, die er je erhalten, und gibt als Grund dafür an, dass bei denselben ein weniger reines Cyankalium angewendet wurde, als bei den anderen Versuchen.

Ueber die Reduction alkalischer Kupferoxydlösungen durch die Nichtzuckerbestandtheile, welche sich in den verschiedenen Producten der Rohr- und Rübenzuckerfabrikation finden, hat J. H. Tucker*) Versuche angestellt. Er wurde zu denselben dadurch veranlasst, dass vielfach empfohlen worden ist, vor der Titrirung des invertirten Zuckers diese angeblich stark reducirenden Substanzen durch überschüssigen Bleiessig auszufällen und dann die Lösung wieder durch Schwefelsäure von Blei zu befreien. Der Zweck der von dem Verfasser ausgeführten Versuche war nun, festzustellen, ob die Reductionsfähigkeit dieser Körper wirklich so gross sei, dass ein erheblicher Fehler verursacht werde, wenn dieselben nicht weggeschafft würden. Er schloss sich dabei genau an das angegebene Verfahren zur Entfernung dieser Körper an und schied aus den möglichst unreinen Zuckerlösungen, die er erhalten konnte, in der Weise den Nichtzucker ab, dass er die heisse Lösung mit überschüssigem Bleiessig fällte und den so erhaltenen flockigen Niederschlag auf's sorgfältigste mit einer grossen Menge heissen Wassers auswusch. Um den Rückstand sicher auch noch von Spuren etwa an Bleioxyd gebundenen Zuckers zu befreien, vertheilte er ihn in Wasser, behandelte ihn 6—8 Stunden lang mit Kohlensäure und wusch ihn wieder sehr sorgfältig aus. Die nun ganz zuckerfreie Masse zersetzte er durch Schwefelwasserstoff, filtrirte das gebildete Schwefelblei ab, dampfte die die organischen Substanzen enthaltende Lösung zur Trockne und wog den Rückstand. Von diesen Rückständen bestimmte er dann die Reductionsfähigkeit gegen Fehling'sche Lösung. Er fand dabei, dass durch je 0,1 *g* organischen Rückstandes reducirt wurden

bei westindischer Melasse	0,027 *g* Kupferoxyd
bei dem syrupartigen Rückstand der Zuckerraffinerie	0,030 « «
bei Zuckerrübenmelasse	0,0124 « «
bei Muscovado-Rohzucker	0,0246 « «
bei Manilla-Rohzucker	0,0170 « «

während 0,1 *g* Invertzucker 0,2206 *g* Kupferoxyd reducirt.

Hieraus geht hervor, dass die Nichtzuckerbestandtheile nur eine so geringe Reductionsfähigkeit besitzen, dass in allen Fällen, wo es nicht auf die äusserste Genauigkeit ankommt, oder wo nicht ganz unverhältnissmässig grosse Mengen dieser Substanzen vorhanden sind, die Abscheidung derselben ohne Schaden unterlassen werden kann.

*) Chem. News **44**, 99.

Die Bestimmung der Weinsteinsäure, Aepfelsäure und Citronensäure lässt sich nach einer vorläufigen Mittheilung von F. W. Clarke*) durch Titriren mit übermangansaurem Kali in derselben Weise ausführen wie die Bestimmung der Oxalsäure.

Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs. In dieser Zeitschrift **20**, 125 ist über einen Versuch berichtet, den A. W. Hofmann machte die von E. Luck**) zur Nachweisung des Schwefelkohlenstoffs im Senföl vorgeschlagene Reaction zur Grundlage einer quantitativen Bestimmungsmethode zu machen. Der chemische Vorgang, um den es sich handelt, ist folgender. Lässt man alkoholisches Kali auf Schwefelkohlenstoff einwirken, so bildet sich xanthogensaures Kali, säuert man mit Essigsäure an und fügt Kupferlösung zu, so scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag von xanthogensaurem Kupferoxydul ab. Hofmann versuchte diesen Niederschlag zu wägen, da er sich aber nicht unzersetzt trocknen liess, so gab er diese Methode ganz auf und wandte sich einer anderen (a. a. O. besprochenen) zu. In etwas anderer Art wie es Hofmann beabsichtigte, lässt sich übrigens die angeführte Reaction doch zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs anwenden.

Vorschläge dazu sind von E. A. Grete***) und von J. Macagno†) gemacht worden. Die Methoden beider Autoren beruhen darauf, dass man die Kupfermenge ermittelt, welche durch die vorhandene Xanthogensäure ausgefällt werden kann und daraus nach dem bekannten Verhältniss des Kupfers zur Xanthogensäure resp. zum Schwefelkohlenstoff dessen Menge berechnet. (Einem Aequivalent Kupfer 31,7 entsprechen 2 Aequivalente Schwefelkohlenstoff 76.) Die Ueberführung des Schwefelkohlenstoffs in xanthogensaures Kali geschieht in allen Fällen durch einfaches Zusammenbringen mit alkoholischem Kali in derselben Weise und unter denselben Vorsichtsmaassregeln, welche schon in dieser Zeitschrift **20**, 125 angegeben sind. Von nun an unterscheiden sich aber die Methoden, indem Macagno genau wie oben angegeben, mit Essigsäure ansäuert und Kupfervitriollösung zufügt, während J. Grete in etwas anderer, hernach zu besprechender Weise verfährt. Macagno benutzt entweder eine Kupferlösung von bekanntem Gehalt ($^1/_{10}$ Normallösung) und fügt von derselben so lange zu, bis er durch Tüpfelversuche mit

*) American Chemical Journal **3**, 201.

) Diese Zeitschrift **11, 410.

***) Liebig's Ann. d. Chemie **190**, 211.

†) Gazz. chim. ital. **10**, 485. — Pharm. Centralhalle [N. F.] **2**, 22.

Ferrocyankalium einen kleinen Kupferüberschuss entdeckt, oder er fällt mit einem Ueberschuss von unbekannter Kupfervitriollösung aus, filtrirt den Niederschlag ab, glüht in einem Porzellantiegel, befeuchtet mit Salpetersäure, glüht nochmals und wägt. Der Rückstand soll reines Kupferoxyd sein, so dass 39,7 *g* desselben 76 *g* Schwefelkohlenstoff entsprechen.

Grete, dessen Vorschlag der ältere ist, fürchtete bei Anwendung einer sauren Flüssigkeit einen Verlust durch Zersetzung der Xanthogensäure zu erleiden und versuchte, da ja eine alkalische Lösung das Kupfer als Oxydhydrat gefällt haben würde, zuerst das Kupferoxyd durch Ammoniak in Lösung zu halten; da aber auch eine stark alkalische Flüssigkeit, wie er fand, schädlich ist,*) so verfährt er jetzt folgendermaassen.

Der Ueberschuss des Alkalis, welcher in der zu titrirenden Lösung vorhanden ist, wird durch Zusatz von Weinstein gesättigt und dann so lange aus einer Bürette Kupferlösung zugesetzt, bis in der durch Schlagen geklärten Flüssigkeit bei erneutem Zusatz von Kupferlösung keine Trübung mehr entsteht. Die hierbei verwendete Kupferlösung wird hergestellt durch Auflösen von 24,936 *g* Kupfervitriol und 200—250 *g* Seignettesalz, Zufügen von nur so viel kohlensaurem Natron,**) dass die Flüssigkeit grade tief blau wird und Verdünnung auf 1 *l*. (Diese Lösung enthält ein Atom €u in 10 *l*, ist also eine $^1/_5$ normale; 1 *cc* derselben entspricht 0,0152 *g* Schwefelkohlenstoff.)

Hat man ein xanthogensaures Alkali ohne Kaliüberschuss in Lösung, so kann natürlich die Titrirung in gleicher Weise vorgenommen werden, ohne dass man erst Weinstein zusetzt.

Bei der Ausführung ist besonders darauf zu achten, dass man nicht zu concentrirte Flüssigkeiten anwendet und Erwärmung möglichst vermeidet.

---

*) Es kann nämlich das neben xanthogensaurem Kupferoxydul sich bildende ölige Nebenproduct (Xanthyldisulfid) dadurch in xanthogensaures Alkali verwandelt werden und eine neue Quantität Kupferlösung verbrauchen.

**) Gewöhnliche Fehling'sche Lösung würde zu stark alkalisch sein.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Wasseranalyse. Die Bestimmung der temporären Härte eines Wassers (speciell an Ort und Stelle, nicht im Laboratorium), bewirkt V. Wartha*) mit Hülfe einer etwa 30—40 *cm* langen, an einem Ende rund abgeschmolzenen Glasröhre, an der eine untere Marke den Rauminhalt von 10 *cc* bezeichnet. Von dieser Marke an gegen die Mündung ist die Röhre in Zehntel-Cubikcentimeter getheilt. Diese Röhre wird bis zur unteren Marke mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt und ein Stückchen mit Campecheholz getränkten und nachher wieder getrockneten Filtrirpapieres hinzugesetzt, wodurch das Wasser eine violette Färbung erhält. Hierauf fügt man aus einer Tropfflasche so lange Hundertstel-Normalsalzsäure hinzu, bis die Farbe der Flüssigkeit sich mehr dem Orange nähert. Nach kräftigem Durchschütteln des mit dem Daumen zu verschliessenden Rohres wird wieder Säure zugesetzt, abermals geschüttelt u. s. f. bis der nächste Tropfen der Säure die Farbe der Flüssigkeit in ein helles Citronengelb umwandelt. Die Menge der verbrauchten Säure wird am Rohre selbst abgelesen und eventuell entsprechend umgerechnet. Wartha schlägt jedoch vor der Einfachheit wegen die Alkalinität eines Wassers durch die Anzahl Cubikcentimeter Hundertstelnormalsäurelösung zu bezeichnen, die man zur Neutralisation von 10 *cc* desselben benöthigt.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes, besonders in Wasser, haben A. Dupré und H. Wilson Hake**) eine auf Verbrennung im Sauerstoffstrom, Ueberführung der Kohlensäure in Baryumcarbonat und Bestimmung des letzteren durch Wägung als Baryumsulfat beruhende Methode ausgearbeitet, auf welche hier aufmerksam gemacht wird. Nach Angabe der Verfasser lässt sich die Menge der resultirenden Kohlensäure auch «nephelométrisch» aus dem Grade der

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **18**, 1195.

**) Journal of the chemical society March 1879, im Separatabdruck von den Verfassern eingesandt.

Trübung feststellen, welche eine ungefähr zweiprocentige Lösung basischen Bleiacetates durch dieselbe erleidet. Zur Vergleichung der durch eine bestimmte Kohlensäuremenge erhaltenen Trübung mit derjenigen, welche die zu bestimmende Kohlensäure hervorgebracht hat, bedient man sich des Mills'schen Colorimeters. Eine specielle Ausarbeitung dieser Methode ist noch nicht gegeben.

Kleine Mengen organischen Stickstoffs, namentlich in Trinkwasser, bestimmt W. L. Hiepe*) indem er bei anscheinend gutem Wasser 500 *cc* (von augenscheinlich stark verunreinigtem genügen weniger; der in der Versuchsmenge enthaltene Stickstoff sollte 0,0005 *g* nicht übersteigen) nach Zusatz von etwa 1 *cc* einer einprocentigen Oxalsäure-Lösung unter Beobachtung der beim Frankland'schen Verfahren der Wasseruntersuchung**) vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln in einer Glasschale eindampft. Der Rückstand wird nun mit einer dünnen Schicht von kohlensaurem Kalk***) überdeckt und mit Hülfe eines geschmeidigen Stahlspatels von der Glaswandung losgelöst. Das Gemenge wird in ein Verbrennungsrohr gefüllt, die Schale 2—3 mal mit kohlensaurem Kalke nachgespült und dieser ebenfalls in das Rohr gefüllt. Letzteres sei nicht zu weit und etwa 25—30 *cm* lang. Das Gemisch des Rückstandes soll etwa 10 *cc* einnehmen. Hierauf fügt man noch 2—3 *cc* kohlensauren Kalk zu, füllt das Rohr mit reinem, vorher erhitztem grobkörnigem Natronkalk bis auf 2—3 *cc* vom Ende und verschliesst mit einem reinen vorher ausgeglühten Asbestpfropfen. Die Röhre wird nun über einem Gas-Gebläse so ausgezogen, dass das Ende des dünnen Theiles in 10 *cc* einer etwa einprocentigen, in einem Glascylinder befindlichen Oxalsäurelösung direct eintaucht. Man verbrennt langsam und vorsichtig in gewohnter Art, bis bei gesteigerter Hitze jede Gasentwickelung aufgehört hat. Das ausgezogene Ende des Rohres wird abgesprengt, in die Oxalsäure-Lösung nachgespült, letztere mit Alkali destillirt und im Destillat das Ammoniak colorimetrisch bestimmt.

---

*) Deutsch-amerikanische Apothekerzeitung **1**, No. 9 u. 10.

) Diese Zeitschrift **8, 485.

***) Für diesen Zweck bereitet durch gutes Ausglühen von Marmor, Ablöschen des erhaltenen Aetzkalkes mittelst reinen destillirten Wassers (frei von Ammoniak und organischen Substanzen), Uebersättigen der Kalkmilch durch einen Strom reiner Kohlensäure, Absitzenlassen, Decantiren und Trocknen. Waschen ist unnöthig.

Eine Modification des Apparates von Schulze-Tiemann zur Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser hat C. H. Wolff*) angegeben. Dieselbe unterscheidet sich von dem in Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse**) abgebildeten Apparate dadurch, dass die Röhre b c d durch ein Trichterrohr mit Zweiweghahn ersetzt ist. Letzterer ist so eingerichtet, dass man, je nach Stellung des Hahnes, durch denselben einerseits den ganzen Apparat mit Kohlensäure füllen, andererseits bei entsprechender Drehung den Apparat nach dieser Seite abschliessen oder die im Trichter befindliche Flüssigkeit in den Kolben einlaufen lassen kann. Die Handhabung ist hiernach von selbst verständlich.

Auf Angaben von Johne***) über das Färben von Bakterien nach Koch's Methode kann hier nur aufmerksam gemacht werden, da dieselben zwar bei Untersuchung des Wassers etc. von Nutzen sein können, das Thema selbst jedoch kein analytisch-chemisches ist.

Untersuchung des Bieres. Die Prüfung auf fremde Bitterstoffe †) führt Dragendorff ††) neuerdings nach folgender Methode †††) aus:

Etwa 2 *l* des zu prüfenden Bieres werden so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die grössere Menge der Kohlensäure und etwa die Hälfte des Wassers verflüchtigt worden sind. Die noch heisse Flüssigkeit wird sodann mit möglichst basischem Bleiessig (eventuell mit gewöhnlichem Bleiessig unter Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit) so lange versetzt, als dieser einen Niederschlag liefert, rasch abfiltrirt, wobei der Niederschlag §) vor dem zersetzenden Einfluss der Luftkohlensäure möglichst zu schützen ist, und aus dem Filtrat der Bleiüberschuss durch Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure gefällt. Ein schnelles Sedimentiren des Bleisulfates erreicht man durch Zufügen von ca. 40 Tropfen einer wässrigen Gelatinelösung (1:20) vor dem Ver-

*) Corr.-Bl. des Vereins analyt. Chemiker; im Abzuge vom Verfasser eingesandt.

**) 6. Auflage, Bd. 2, S. 155

***) Pharm. Centralhalle **21**, 478.

†) Vergleiche hierzu diese Zeitschr. **2**, 466; **8**, 80, 210; **12**, 450; **16**, 116, 328; **18**, 130, 618; **19**, 105, 166; **20**, 464.

††) Bezüglich des früher von Dragendorff zu gleichem Zwecke angegebenen Verfahrens vergleiche diese Zeitschr. **18**, 67.

†††) Chem. Centralbl. [3. F.] **12**, 285.

§) Ein Auswaschen desselben ist nicht rathsam.

setzen mit Schwefelsäure. Die wiederum filtrirte Flüssigkeit darf nun, wenn das Bier unverfälscht war, nicht mehr bitter schmecken. Zur weiteren Untersuchung wird dieselbe mit so viel Ammoniakflüssigkeit versetzt, dass alle Schwefelsäure und ein Theil der Essigsäure neutralisirt worden sind (bis Methylviolett *) durch einige Tropfen nicht blau gefärbt wird) und im Wasserbade auf 250—300 *cc* verdunstet. Der Rückstand wird, um Dextrin etc. zu fällen mit 4 Raumtheilen absoluten Alkohols gemengt, die Mischung gut durchgeschüttelt und nach 24 stündigem Stehen (im Keller) filtrirt. Nachdem aus dem Filtrate der grösste Theil des Alkohols wieder abdestillirt worden, schüttelt man zunächst die saure Flüssigkeit successive mit Petroleumäther, Benzin (Benzol), Chloroform aus und wiederholt die Ausschüttelung mit den drei Lösungsmitteln in der angegebenen Reihenfolge, nachdem man die wässrige Flüssigkeit durch Zusatz von Ammoniak deutlich alkalisch gemacht hatte.

Reines Bier, aus Malz und Hopfen bereitet, zeigt bei Bearbeitung nach dieser Methode folgendes Verhalten.

A. Saure Ausschüttelungen.

1. Petroleumäther **) nimmt nur geringe Mengen fester und flüssiger Bierbestandtheile auf, unter den letzteren den in jedem Biere vorhandenen Fusel. Der feste Antheil des aus dieser Ausschüttelung erhaltenen Verdunstungsrückstandes schmeckt kaum bitterlich, wird durch reine concentrirte Schwefelsäure, durch Schwefelsäure und Zucker, sowie durch Salpetersäure nur gelblich, durch concentrirte Salzsäure fast farblos gelöst.

2. Benzin ***) entzieht nur sehr geringe Quantitäten einer harzigen Substanz, welche gegen die bezeichneten Säuren sich ähnlich der durch Petroleumäther isolirten verhält, und welche in verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) gelöst mit den gewöhnlichen Alkaloidreagentien — Jod- und Bromlösung, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Gold-, Platin-, Eisen- und Quecksilberchlorid, Pikrin- und Gerbsäure, Kaliumdichromat — keine Niederschläge liefert, auch Goldchlorid beim Erwärmen nicht reducirt. Mit Phosphormolybdänsäure gibt sie erst nach einiger Zeit eine sehr geringe Trübung. Auch diese Substanz schmeckt nur schwach bitterlich.

3. Chloroform verhält sich ähnlich wie Benzin.

---

*) Vergleiche diese Zeitschr. **15**, 108.

**) Derselbe muss zwischen 33° und 60° sieden.

***) Vor dem Gebrauch frisch rectificirtes Steinkohlenbenzin vom Sdp. 80—81°.

B. Ammoniakalische Ausschüttelungen.*)

1. Petroleumäther nimmt so gut wie nichts auf.

2. Benzin entzieht nur Spuren einer Substanz, welche mitunter aus Aetherlösung krystallisirt, aber keine charakteristischen Farbenreactionen gibt, ebensowenig physiologische Reactionen ähnlich denen des Strychnins, Atropins, Hyoscyamins etc.

Sollte das betreffende Bier vor der Untersuchung sauer geworden sein, so würde es bei den Ausschüttelungen ein ähnliches Verhalten zeigen, es würde aber namentlich durch Benzin und Chloroform der gehörig vorbereiteten sauren Flüssigkeit eine Substanz (in geringer Menge) entzogen werden, welche beim Erwärmen Goldchlorid deutlich, meistens auch Silbernitrat reducirt. Bierwürze verhält sich dem gegohrenen Biere gleich.

Bezüglich der speciellen Reactionen einzelner Bitterstoffe, sowie der in Betracht kommenden Alkaloide, welche nach obigem Verfahren isolirt und erkannt werden können, sei hier nur auf das Original verwiesen, da die meisten derselben bereits früher**) publicirt worden sind.

Auch auf die einschlägigen Untersuchungen von C. Husson***) kann hier nur Bezug genommen werden, da dieselben ohne die zahlreichen mikrographischen Abbildungen des Originales nicht verwerthbar sein würden.

Glycerin bestimmt V. Griessmayer †) indem er 100 *cc* Bier in flacher Schale auf dem Wasserbade bei 65—75° C. so langsam als möglich abdunstet, nach Austreibung der Kohlensäure ca. 5 *g* Magnesiahydrat zusetzt und oftmals mit einem Glasstabe umrührt, so dass schliesslich eine homogene zähe flüssige Masse sich bildet; bis zur vollständigen Trockne dampft man nicht ein. Dann nimmt man die Schale vom Bade, setzt ca. 50 *cc* absoluten Alkohols zu, zerreibt die Masse mit dem Pistill, decantirt in ein geräumiges Becherglas und filtrirt den mit 20 *cc* absoluten Alkohols angerührten Rest. Zu den vereinigten Flüssigkeiten giesst man nun unter lebhaftem Umrühren mit einem Glas-

*) Bevor man alkalisch macht, muss man nochmals mit Petroleumäther ausschütteln, um die Reste des Chloroforms fortzunehmen.

) Diese Zeitschr. **18, 67; siehe auch Dragendorff „Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften“, Petersburg 1876 etc.

***) Le café, la bière et le tabac. Paris 1879. Asselin et Cie.; worauf auch bezüglich der Untersuchung von Kaffee, Thee, Tabak hiermit verwiesen wird.

†) Corr.-Bl. d. Vereins analyt. Chemiker **3**, 25; vergleiche hierzu Griessmayer's älteres Verfahren (diese Zeitschr. **17**, 381 und **20**, 63).

stabe 300—350 *cc* absoluten Aethers, filtrirt von der flockigen Ausscheidung (Parapepton und Maltose) ab, wäscht mit etwas Aetheralkohol (3 : 1) nach und überlässt das in flacher Schale befindliche Filtrat der freiwilligen Verdunstung. Der bei der Behandlung mit Alkohol gebliebene Rückstand wird auf dem Wasserbade — unter obigen Vorsichtsmaassregeln — zur Syrupconsistenz eingedunstet und im luftverdünnten Raum 24 Stunden lang getrocknet. Der so erhaltene Rückstand wird nochmals in 15—20 *cc* absoluten Alkohols gelöst, die Lösung durch ein ganz kleines Filter in eine tarirte Glasschale filtrirt, in dieser eingedunstet, im luftverdünnten Raum 12 Stunden lang getrocknet und gewogen.

Für helle Biere, welche wenig oder gar kein Parapepton enthalten, vereinfacht sich das Verfahren insofern, als der erste alkoholische Auszug nicht mit Aether gefällt, sondern direct eingedampft und der aus dem Recipienten kommende Rückstand statt mit Alkohol mit Aetheralkohol (1 : 1) digerirt, filtrirt, eingedampft etc. und gewogen wird.*)

Eisenuntersuchungen. Zur Bestimmung des Phosphors und Siliciums in Eisen und Stahl werden nach Alex. E. Haswell**) die zu untersuchenden Späne mit ungefähr 7 procentiger Lösung von Kupferchlorid-Chlorammonium in einem gut zu verkorkenden Kolben übergossen, und letzterer durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt. Nach etwa zwölfstündiger Digestion (während welcher der Kolbeninhalt wiederholt aufgeschüttelt wurde) wird die Lösung von Eisenchlorür, welche bei Anwendung der stöchiometrisch berechneten Menge des Kupferdoppelsalzes***) nahezu von Kupfer frei ist, vorsichtig vom Rückstande abgegossen, und letzterer, der ausser dem schwammförmig ausgeschiedenen Kupfer sämmtliche negative Elemente des Eisens (Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor) an Eisen gebunden enthält, wiederholt mit destillirtem Wasser gewaschen. Die mehr oder weniger trüben Waschwasser werden zur Vorsicht, da sie möglicherweise von

*) Dieses zweite Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung des Glycerins im Weine (50 *cc*) mit der Modification, dass man zur Digestion des aus dem Recipienten kommenden Rückstandes einen Aetheralkohol vom Verhältniss 2 : 1 anwendet; aus stark gefärbtem Rothweine erhält man so schwach gelblich gefärbtes Glycerin.

) Dingler's pol. Journ. **237, 314.

***) Der Verfasser hat bei den mitgetheilten Beleganalysen ungefähr fünf Theile Doppelsalz auf 1 Theil Eisen angewendet; von letzterem sind circa 5 und 10 *g* genommen worden.

den zu bestimmenden Bestandtheilen suspendirt enthalten, filtrirt, und das getrocknete Filter eingeäschert.

Der Rückstand im Kolben soll durch allmählichen Zusatz von concentrirter Salpetersäure und schliessliches Erwärmen oxydirt und nach beendigter Reaction in eine Schale gespült werden. Nach Zufügung der oben erhaltenen Filterasche wird zur Abscheidung der Kieselsäure im Wasserbade eingedampft, in bekannter Weise von der (kohlehaltigen) Kieselsäure abfiltrirt und letztere durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali und nochmaliges Abscheiden mittelst Salpetersäure gereinigt. Die im zweiten Filtrate von der Kieselsäure enthaltene Phosphorsäure fällt man mittelst Molybdänlösung und fügt diesen Niederschlag später der Hauptfällung der Phosphorsäure zu. Das tief blaue Filtrat von der Kohle enthaltenden Kieselsäure, welches die Hauptmenge der gebildeten Phosphorsäure enthält (und bei 10 *g* Stahlspänen etwa 200—300 *cc* beträgt) wird mit molybdänsaurem Ammon im Ueberschusse auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, wobei alle Phosphorsäure sich abscheidet. Die letztere enthaltenden vereinigten Niederschläge werden schliesslich nach bekannter Methode in phosphorsaure Ammon-Magnesia umgewandelt. Zu bemerken ist jedoch, dass bei Anwendung der nach Lipowitz mittelst weinsauren Ammons bereiteten Molybdänlösung die Phosphorsäure neben Kupfer nicht oder nur unvollständig gefällt wird. — Auch Schwefel in Eisen und Stahl soll sich nach dieser Methode bestimmen lassen, und verspricht Verfasser hierfür Beleganalysen seiner Zeit mitzutheilen.

J. Oliver Arnold's *) Methode zur Bestimmung von Chrom in Eisen und Stahl wird hier nur erwähnt, da dieselbe wesentlich Neues nicht bringt.

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl**) nach der Weyl'schen Methode***) theilt Sydney C. Jutsum†) seine Erfahrungen††) mit. Er führt dieselbe mit Hülfe des in Fig. 11 u. 12 (a. f. S.) abgebildeten Apparates aus. A ist ein Becherglas von ungefähr 150 *cc* Capacität, gefüllt mit verdünnter Salzsäure

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **18**, 2438.

) Vergl. diese Zeitschrift **2, 430; **4**, 73, 157, 159, 209; **7**, 498; **8**, 401, 506; **9**, 410; **10**, 112, 245; **12**, 224; **16**, 504; **18**, 64, 76, 624.

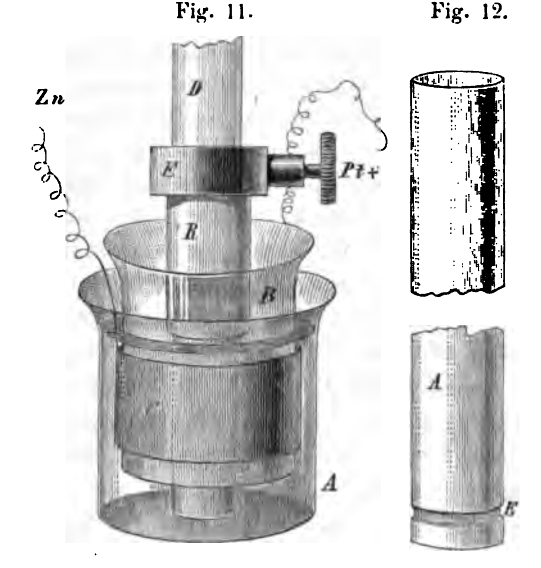
***) Diese Zeitschrift, **1**, 112.

†) Chemical News **41**, 17.

††) Bezüglich älterer Angaben über die Weyl'sche Methode vergl. diese Zeitschrift **3**, 336; **4**, 78, 157; **7**, 498.

von 1,050 spec. Gew., B ist ein Cylinder (Becherglas ohne Boden): zwischen beiden befindet sich das mit der negativen Elektrode eines Grove'schen oder Bunsen'schen Elementes verbundene Platinblech C. D ist der zu untersuchende Stahlbarren *), E eine gewöhnliche Klemmschraube. Bei richtig geleiteter Reaction entwickelt sich aller Wasserstoff am Platinblech C, ausserhalb des Cylinders B, und die Einschaltung dieses letzteren ermöglicht eine exacte Beobachtung etwa am Eisen erzeugten Wasserstoffs oder Chlors, welche dort nicht entstehen dürfen, wenn die Bestimmung selbst nicht beeinträchtigt werden soll. Um den Stahlbarren vor Rost zu schützen, ist derselbe unten mit einem übergestreiften Gummischlauch (R) versehen, und oben mit einer Thermometerhülse bedeckt. Die Stromstärke ist so zu reguliren, dass die Auflösung nicht zu schnell — im Laufe einer Nacht — stattfindet, weil sonst ein Verlust an Kohlenstoff zu befürchten ist. Hiernach wird der nicht gelöste Theil des Stahlstabes zurückgewogen, und aus der Differenz die Menge des Gelösten berechnet. Zur Filtration des abgeschiedenen Kohlenstoffes benutzt Jutsum die ungefähr 12 inches (305 *mm*) lange und 1 inch (25,4 *mm*) weite Röhre A Fig. 12) von ungefähr 1/8 inch (3 *mm*) dickem Glase, in welches ungefähr 1/2 inch (12,7 *mm*) vom unteren Rande entfernt die Rinne E gefeilt ist. Ueber das Ende E wird zuerst eine Scheibe Filtrirpapier, sodann Muslin und schliesslich ein Stück Drahtnetz gelegt, und durch Festschnüren in der Rinne befestigt. In die Röhre kommt zuerst gereinigter weisser Sand, ungefähr 25 *mm* hoch, darauf Glaswolle in derselben Höhe. Die

Fig. 11. Fig. 12.



*) 11 inches (circa 279 *mm*) lang, 1/4 inch (6,3 *mm*) dick, derselbe wird zuerst blank gerieben, gewogen und ungefähr 25 *mm* in die Flüssigkeit eingetaucht.

Filtration wird durch Anwendung der Luftpumpe beschleunigt, der Rückstand auf dem Filter dann zuerst mit Wasser, sodann mit Aetznatron und schliesslich wieder mit Wasser völlig ausgewaschen, die Kappe des Filtrirröhrchens abgenommen und der Inhalt desselben mit Hülfe eines oben aufgesetzten Glaswollpfropfens in den zur Verbrennung des Kohlenstoffes auf nassem Wege*) bestimmten Kolben gestossen. Auf der Filtrirpapierscheibe wird niemals Kohlenstoff zu entdecken sein, abgesehen von einem kaum bräunlichen Fleck.

Thomas X. Drown und Porter W. Shimer machen in einer neueren Abhandlung**) darauf aufmerksam, dass die nach dem Verfahren dieser Autoren***) bei der Bestimmung des Siliciums in Roheisen und Stahl gewogene Kieselsäure frei von Titansäure ist, welche vollständig in das Filtrat geht. Zur Bestimmung der letzteren †) empfehlen die Verfasser, das Roheisen im Porzellanschiffchen in einem Strome trocknen Chlorgases zu erhitzen. Das verflüchtigte Eisenchlorid ††) sowie etwas Manganchlorid condensirt sich noch im Verbrennungsrohr, welches für diesen Zweck lang genug genommen werden soll, während Silicium- und Titanchlorid durch eine Vorlage von 3—4 mit Wasser beschickten Röhren oder Flaschen absorbirt werden. Beim Kochen der in den Vorlagen erhaltenen Lösung fällt mit Kieselsäure verunreinigte Titansäure aus. Zur Bestimmung säuert man die Lösung stark mit Salzsäure an, fügt 15 *cc* Schwefelsäure von 1,23 spec. Gew. zu und verdampft, bis alle Salzsäure verjagt ist. Die Kieselsäure ist nunmehr unlöslich geworden, während die Titansäure sich in Lösung befindet, aus welcher sie nach dem Verdünnen mit Wasser durch Kochen gefällt werden kann.

Auf die Arbeiten von L. L. de Koninck und A. Ghilain †††) über den Zustand des Siliciums in den Bessemerstahlen sowie von Alfred H. Allen §) über die Gegenwart von Stickstoff in Eisen und Stahl und Martens §§) über das mikro-

*) Nach Ullgren diese Zeitschrift **2**, 430.

) Chemical News **42, 300.

***) Diese Zeitschrift **20**, 299.

†) Bezüglich Trennung der Titansäure von Eisen vergl. diese Zeitschrift **9**, 388.

††) Vergl. diese Zeitschrift **8**, 401.

†††) Extrait de la Revue universelle des mines etc.; von den Verfassern eingesandt.

§) Chemical News **41**, 231.

§§) Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ing. **24**, 397. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. **39**, 383.

skopische Gefüge und die Krystallisation des grauen Roheisens*) kann hier nur aufmerksam gemacht werden, da dieselben analytisch Neues nicht bringen.

Zur Auffindung und Bestimmung von Stärkezucker **) in Rohrzucker laugt P. Casamajor***) den verdächtigen Zucker mit einer gesättigten Auflösung von Stärkezucker in Holzgeist von 50 % aus, welche Rohrzucker leicht aufnimmt. Der Rückstand wird mit 98,5 procentigem Holzgeist gewaschen und nach dem Trocknen gewogen.

Die Bestimmung des Zuckers in dem aus der Sorghum-Pflanze gewonnenen Zuckersafte geschieht in den Vereinigten Staaten nach einem Berichte von Peter Collier,†) Chemiker im Ackerbauministerium, mit Hülfe des Permanganatprocesses.

Gewöhnlich werden zwei Proben (Sorghum-) Stengel genommen, der durch die ganze Entwickelung der Pflanzen gekennzeichnete Reifezustand, das Gewicht der unabgestreiften, sowie dasjenige der abgestreiften und geköpften Stengel festgestellt; die Differenz ergibt die Masse der Blätter und Köpfe. Ferner wird ermittelt durchschnittliche Länge und Durchmesser der abgestreiften Stengel. Letztere werden getheilt, so dass die oberen und die dicken unteren Enden gleich viel wiegen, und nun wird die durchschnittliche Länge der dünnen oberen, sowie der dicken unteren Enden festgestellt; dieselben werden getrennt analysirt. Zu diesem Behufe schneidet man sie mit einem Hackmesser fein, zerquetscht in einem eisernen Mörser und presst bei hohem Drucke. Der ausgepresste Saft wird gewogen. 100 *cc* desselben werden durch Zusatz einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd und Wasser auf 125 *cc* gebracht und durch trocknes Papier filtrirt.

a) Bestimmung der Glykose. 10 *cc* der filtrirten Flüssigkeit werden mit einem beträchtlichen Ueberschuss Fehling'scher Lösung auf dem Wasserbade mit eingestelltem Thermometer auf nicht mehr wie 75 ° C.

---

*) Vergl. den Bericht von H. Fresenius über eine analoge Arbeit von A. Martens in dieser Zeitschrift **17**, 512.

) Siehe auch diese Zeitschr. **1, 96.

***) Polytechn. Notizbl. **36**, 32.

†) Wm. G. Le Duc; Letter of the commissioner of agriculture to the Hon. Ino. W. Johnston, chairman of the comittee of agriculture U. S. Senate on Sorghum Sugar. Washington. Government printing office; 1880. Ich theile die zwar nicht neue Methode ausführlicher mit, weil dieselbe allgemeineres Interesse haben dürfte. W. L.

erhitzt. Bei dieser Temperatur soll Rohrzucker nicht auf Fehling'sche Lösung einwirken.

b) 5 *cc* des Filtrates vom Bleiniederschlage werden durch halbstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure invertirt und sodann ebenfalls mit einem grossen Ueberschuss Fehling'scher Lösung erhitzt.

Das in a gefällte Kupferoxydul entspricht der vorhandenen Glykose, das in b gefällte der Summe aus vorhanden gewesenem und durch die Inversion entstandenem reducirendem Zucker. Dasselbe wird in jedem Falle durch Decantation (und Filtration durch feines Papier) mit heissem Wasser sorgfältig gewaschen, in einer durch Schwefelsäure stark sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd gelöst und die Menge des hierdurch gebildeten Eisenoxydulsalzes durch Titriren mit übermangansaurem Kali festgestellt. Nach den vom Verfasser gegebenen Gleichungen würde jedes Molekül verbrauchten Permanganates zwei Molekülen Glykose entsprechen:

$$2\,C_6H_{12}O_6 = 5\,Cu_2O = 10\,FeSO_4 = K_2Mn_2O_8$$
$$360\ Th. \quad 714\ Th. \quad 1520\ Th. \quad 316{,}46\ Th.$$

Den zur Erzielung der Endreaction erforderlichen Ueberschuss von Permanganat ermittelt jeder Beobachter zweckmässig besonders, um denselben eventuell in Abzug bringen zu können.

Die Presshefe wird nach E. Geissler *) auf ihren Wirkungswerth geprüft, indem man 3—4 *g* der zu untersuchenden Probe mit 100 *g* 10 procentiger Zuckerlösung eine Stunde lang auf 25 bis 30° erwärmt, und nach einer der bekannten Methoden constatirt, wie viel Kohlensäure während dieser Zeit entwickelt worden ist. Die Masse der letzteren dient als Werthmesser. Die Methode lässt sich jedoch nur auf frische Hefe anwenden, welche nicht schon einige Zeit gelegen hat.

Zur Bestimmung der in einem Muster enthaltenen reinen Hefe rührt man 3—4 *g* Presshefe sorgfältig mit Wasser an, verdünnt und erhitzt bis zur vollständigen Verkleisterung (des eventuell vorhandenen Stärkemehls). Hierauf gibt man auf 150 *cc* einige Tropfen, höchstens 0,5 *cc*, der officinellen Salzsäure zu und erhitzt, ohne zu kochen, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit sich nicht mehr blau, sondern amaranthroth färbt, alle Stärke also in Dextrin und Zucker verwandelt ist. Das Ungelöste wird erst unter Absitzenlassen, dann auf einem gewogenen Filter gründlich ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die so auf dem Filter zurückbleibende Hefe ist ziemlich weiss

*) Pharm. Centralhalle **21,** 456.

und vollkommen rein. Stärkemehl wird durch Jod in Hefe erst nach dem Tödten der letzteren (durch Kochen) angezeigt.

Eine Verfälschung der Presshefe mit Bierhefe weist Wiesner*) nach, indem er die auf Schwarzbrod, gekochte Kartoffeln oder Mohrrüben gestrichene Hefe in einem feuchten Raum bei mässiger Wärme**) cultivirt. Es entwickeln sich hierbei nach Reess im Inneren der Bierhefezellen vier tetraëderartig angeordnete Zellen, Askosporen, welche bei der Press-(Branntwein-)Hefe niemals vorkommen.

Zur Beurtheilung der Art und Energie der durch eine Hefe veranlassten Gährung und mithin zur Werthschätzung der Hefe hat Zincholle***) einen Apparat construirt, dessen Angaben von der während einer bestimmten Zeit aus Zuckerlösung (80 : 1000) mit der zu prüfenden Hefe entwickelten Kohlensäure abhängen. Bezüglich des Näheren kann hier nur auf die im Auszuge nicht gut wiederzugebende Originalabhandlung verwiesen werden, in welcher das Zymometer genannte complicirte Instrument auch abgebildet ist.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Zur Bestimmung der Chloride im Harn. Die Titrirung der Chloride nach Mohr gibt bei unmittelbarer Anwendung auf den Harn ungenaue Resultate, weil, wie Neubauer zuerst nachwies, der beim Titriren erhaltene Niederschlag ausser Chlorsilber andere, in Salpetersäure lösliche Verbindungen in erheblicher Menge enthält.

Hierzu kommt nach E. Salkowski†) als weiteres störendes Moment hinzu, dass der Harn Substanzen enthält, welche die Endreaction mit chromsaurem Kali hinausschieben. Versetzte Salkowski normalen Harn von Menschen, Hunden oder Kaninchen mit Silbernitratlösung, bis das Filtrat sich bei erneutem Zusatz nicht mehr trübte, so liess sich der Silberüberschuss im Filtrat wohl mit Salzsäure, nicht aber mit chromsaurem Kali nachweisen, während in einem analogen, mit einprocentiger Kochsalzlösung ausgeführten Versuch die Reaction mit Salzsäure und mit chromsaurem Kali ziemlich zusammenfiel.

*) Industrie-Blätter **17**, 437.

**) Unter den Vegetationsbedingungen der Schimmelbildung.

***) Bull. soc. chim. de Paris **35**, 57.

†) Zeitschrift f. physiol. Chemie **5**, 285.

Hingegen gibt die Bestimmung der Chloride nach Volhard's Verfahren, wie Salkowski gleichzeitig mit C. Arnold*) fand, auch bei unmittelbarer Anwendung auf den Harn befriedigende Resultate. Salkowski lässt 10 *cc* Harn in ein Messkölbchen von 100 *cc* ablaufen, setzt 50—60 *cc* Wasser, 4 *cc* Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und 15 *cc* der zum Titriren benutzten Silberlösung (1 *cc* = 0,01 *g* Kochsalz) hinzu, füllt auf 100 *cc* auf, schüttelt und filtrirt, wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, durch ein nicht angefeuchtetes Faltenfilter in einen Maasscylinder oder besser in ein Kölbchen, das am Halse eine Marke für 80 *cc* trägt. Die erhaltenen 80 *cc* Filtrat spült Salkowski in einen Viertelliterkolben, versetzt mit 5 *cc* kalt gesättigter Lösung von Eisenammoniakalaun und fügt nun Rhodanlösung (25 *cc* = 0,1 *g* Chlornatrium) bis zur bleibenden Rothfärbung hinzu. Zur Berechnung wird die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung mit $^5/_4$ multiplicirt und das Product von 37,5 abgezogen; der Rest, mit 4 multiplicirt, gibt die Zahl der Cubikcentimeter Silberlösung, welche 100 *cc* Harn erfordern.

Die Verdünnung des Harns mit Wasser vor dem Zusatz von Salpetersäure hat den Zweck die sonst leicht eintretende Rothfärbung der Flüssigkeit zu verhüten. Sollte sich dieselbe trotzdem geltend machen, so ist sie leicht durch die von C. Arnold vorgeschlagene Entfärbung mit Kaliumpermanganat zu beseitigen, namentlich wenn man etwas mehr übermangansaures Kali zusetzt, als Arnold vorschreibt. Einen etwaigen Ueberschuss des Permanganats beseitigt Salkowski durch Zusatz eines Tröpfchens Rohrzuckerlösung. — Die eben mitgetheilte Vorschrift gilt zunächst nur für Menschen- und Kaninchenharn. Bei der Ausführung im Hundeharn fand es Salkowski nothwendig, statt 50 *cc* Wasser und 4 *cc* Salpetersäure, 25 *cc* Wasser und eben so viel Salpetersäure zu verwenden und überdies vor dem Titriren zum Sieden zu erhitzen. Auch reichen hier 10 *cc* Silberlösung in allen Fällen zur Ausfällung des Chlors hin.

Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure im Harn. Versetzte F. Röhmann**) frischen Harn mit bekannten Mengen salpetersauren Salzes, so vermochte er dieselben nach Schulze's***) Verfahren — Reduction der frei gemachten Salpetersäure mit Eisenchlorür, Auffangen und Messen des gebildeten Stickoxyds — mit aller

*) Diese Zeitschrift **20**, 592.

) Zeitschrift f. physiol. Chemie **5, 115 und 234.

***) Diese Zeitschrift **8**, 358.

Genauigkeit zu bestimmen. Bei ähnlichen Versuchen mit Zusatz von salpetrigsaurem Salz wurde jedoch stets zu wenig Stickoxyd erhalten. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitraten und Nitriten im Harn ergibt sonach Schulze's Verfahren nur jenen Theil des Stickoxyds mit Sicherheit, welcher in Form von Salpetersäure vorhanden war, ein Uebelstand, der jedoch für die Untersuchung ganz frischer Harne ohne Belang ist, da in solchen salpetrigsaure Salze nicht vorkommen. Dieselben pflegen erst nach zwei- oder dreitägigem Stehen des Harns aufzutreten und zwar hauptsächlich in Folge von Reduction der vorhandenen Nitrate seitens der sich entwickelnden Spaltpilze.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure wurde in Nachahmung der von Trommsdorff*) für die Bestimmung der salpetrigen Säure im Wasser angegebenen Methode eine abgemessene Menge Harn, meist 10 *cc*, so weit verdünnt, z. B. auf 500—2000 *cc*, dass 100 *cc* der so gewonnenen Flüssigkeit nach Zusatz von 3 *cc* Chlorzinkstärke und 4 *cc* 0,5 procentiger jodfreier Jodkaliumlösung und 3 *cc* verdünnter Schwefelsäure nach circa 10 bis 20 Minuten eine Reaction gaben, welche an Intensität derjenigen glich, welche man erhielt, wenn man zu 100 *cc* destillirten Wassers unter denselben Bedingungen 0,02—0,05 *mg* Natriumnitrit hinzusetzte. In einem Harn, welcher verhältnissmässig nur wenig salpetrige Säure enthält, d. i. weniger als 1 *mg* in 100 *cc*, lässt sich wegen der Trübung und Eigenfarbe des Harns die salpetrige Säure meist nur sehr schlecht bestimmen.

Zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure bedient sich E. Ludwig**) nachstehenden, bisher nur in seinen Grundzügen mitgetheilten Verfahrens. Der Harn wird mit einer Mischung von ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur ausgefällt; der alle Harnsäure und alle Phosphorsäure enthaltende Niederschlag wird abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser gut ausgewaschen und hierauf mit einer verdünnten Lösung von Schwefelkalium in der Wärme zerlegt, wobei harnsaures Kalium entsteht, das in Lösung übergeht. Man filtrirt ab, säuert Filtrat und Waschwasser mit Salzsäure schwach an und verdampft auf dem Wasserbade bis auf wenige Cubikcentimeter. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Harnsäure wird auf einem Glaswollfilter gesammelt, mit Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet und durch nunmehr

*) Diese Zeitschrift **8**, 358.

**) Anzeiger der k. Akademie der Wissenschaften zu Wien 1881, p. 92.

folgendes Waschen mit Schwefelkohlenstoff und hierauf mit Aether von anhängendem Schwefel befreit.

Ueber den Nachweis und ein Verfahren zur annähernden Bestimmung des Phenols im Harn haben A. Cloëtta und Ed. Schaer*) zahlreiche Versuche angestellt. Bei der zunächst vorgenommenen Prüfung der verschiedenen Phenolreactionen auf ihre Empfindlichkeit erwies sich in Uebereinstimmung mit älteren Angaben**) die Probe mit Bromwasser als die empfindlichste, da sie noch über eine Verdünnung von 1:100000 hinaus einen Niederschlag gab. Durch Aufnehmen des Niederschlags mit Alkohol und Verdunstenlassen der Lösung auf einem Uhrglase, wobei sich das Tribromphenol stets in leicht kenntlichen, zuweilen federartig vereinigten, feinen Nadelbüscheln ausscheidet, konnte die Natur des Niederschlages auch noch bei den kleinsten Mengen genauer festgestellt werden, was für die Untersuchung des Harns Beachtung verdient.

Als eine kaum minder empfindliche, durch Haltbarkeit ausgezeichnete Probe erwies sich ein oder zwei Minuten währendes Kochen mit etwa einem Drittheil des Volums an 10—15 procentiger Lösung von reinem salpetersaurem Quecksilberoxydul. Eine weitere, als Controlprobe recht brauchbare Reaction stellt die Prüfung mit Ammon und Brom dar, welche die Verfasser in der Art anstellen, dass sie zu der Phenollösung zunächst kleine Mengen wässriges Ammon — 2 oder 3 Tropfen auf 5—10 *g* der Lösung — hierauf etwas frisches Bromwasser (statt des sonst gebräuchlichen, doch minder zuverlässig wirkenden Chlorwassers) hinzufügen. Die eintretende Blaufärbung war bis zu einer Verdünnung von 1:10000 deutlich erkennbar. Dagegen ergab die gleichfalls geprüfte Eisenchloridreaction eine so geringe Empfindlichkeit, dass sie nicht weiter in Betracht kam.

Die Untersuchung von Harn auf Phenol erheischt dessen vorhergehende Isolirung durch Destillation. Cloëtta und Schaer verfuhren dabei in der Regel so, dass sie 50 *cc* Harn nach Zusatz von 3 pro Mille Schwefelsäurehydrat in einer kleinen tubulirten Retorte mit möglichst verlängertem Halse zum schwachen Sieden erhitzten und das Destillat in einer kühl gehaltenen Vorlage auffingen. Mit dem ersten Drittel der destillirenden Flüssigkeit gingen annähernd zwei Drittel des vorhandenen Phenols über. Nach dem Ueberdestilliren der Hälfte des

*) Archiv der Pharmacie **218**, 241.

) Vergl. diese Zeitschrift **17, 106.

Harns fanden sich in der übergehenden Flüssigkeit nur noch geringe Mengen, vom letzten Drittel an nur noch Spuren Phenol. Während der angeführte Schwefelsäurezusatz bei Harnen, welche durch den Gebrauch von Carbolsäure phenolhaltig geworden waren, stets hinreichte um alles Phenol frei zu machen, musste bei aus anderen Gründen Phenol haltenden Harnen der Zusatz bis zu 5 % erhöht werden.

Zur annähernden Bestimmung des Phenolgehalts bedienten sich die Verfasser der Bromreaction. Da die Abscheidung des Tribromphenols innerhalb bestimmter Concentrationsgrade, zwischen 1 : 10000 und 1 : 100000, und bei Anwendung eines geringen Bromüberschusses stets in Form einer emulsionsartigen bis zur Undurchsichtigkeit gehenden Trübung auftritt, so konnten die Verfasser aus dem Durchsichtigkeitsgrade der mit Bromwasser gefällten Destillate in ähnlicher Weise, wie bei der Fettbestimmung der Milch im Laktoskop den Phenolgehalt des Destillats, und unter Einrechnung der durch die Destillation bedingten Volumänderung auch jenen des ursprünglichen Harns berechnen. Die in dieser Weise erhaltenen Zahlen wurden zum Theil durch Wägung des gewonnenen Tribromphenols controlirt und annähernd richtig befunden.

Eine Modification der Pettenkofer'schen Reaction auf Gallensäuren. E. Drechsel*) empfiehlt bei Anstellung der Pettenkofer'schen Probe zu der möglichst concentrirten Lösung der gallensauren Alkalien anstatt Schwefelsäure syrupdicke Phosphorsäure zuzusetzen bis die Flüssigkeit schwach syrupartig wird, etwas Rohrzucker hinzuzufügen und das Ganze im Probirröhrchen in einem Kölbchen mit siedendem Wasser zu erhitzen. Sind auch nur Spuren von Gallensäuren zugegen, so tritt nach kurzem Erhitzen die charakteristische rothe bis rothviolette Färbung ein, selbst wenn Zucker, wie dies bei Prüfung geringer Mengen Substanz leicht geschieht, im Ueberschuss zugesetzt worden ist.

Metaphosphorsäure und Ferrocyanwasserstoffsäure als Reagentien auf Eiweisskörper im Harn. Dass die Metaphosphorsäure Eiweiss aus seinen Lösungen in Form eines weissen flockigen Niederschlags abscheidet, ist seit langem bekannt; für die Untersuchung des Harns auf Eiweiss scheint sie jedoch erst in neuester Zeit und zwar zuerst durch Grigg**) Verwendung gefunden zu haben. Die Brauchbarkeit des Reagens für diesen Zweck hat in jüngster Zeit Hindelang***) näher ge-

*) Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **24**, 44.
**) British med. Journ. May 1880, p. 809.
***) Berliner klin. Wochenschrift 1881, p. 205.

prüft. Hierbei ergab sich, dass eine Lösung der Metaphosphorsäure in normalem Harn weder Niederschlag noch Trübung hervorruft, wie sich denn auch bei weiterer Prüfung herausstellte, dass ausser den Eiweisssubstanzen kein unter normalen oder pathologischen Verhältnissen im Harn auftretender Körper mit der Metaphosphorsäure unlösliche Verbindungen liefert. Ferner überzeugte sich Hindelang bei Untersuchung einer Reihe von Harnen, dass ein durch Metaphosphorsäure angezeigter Eiweissgehalt stets durch andere vergleichsweise angestellte Reactionen: Kochen mit nachfolgender Ansäuerung mit Salpetersäure, Zusatz von Essigsäure und Ferrocyankalium, endlich Versetzen mit Essigsäure und gesättigter Glaubersalzlösung und Kochen, seine Bestätigung fand. Andererseits konnte Hindelang nie mittelst der drei angeführten Eiweissproben eine Trübung erhalten, wo Metaphosphorsäure keine gegeben hatte.

Bei näherer Prüfung, welche Eiweissmodificationen durch Metaphosphorsäure gefällt werden, vermochte Hindelang blos festzustellen, dass sie ausser mit den eigentlichen Eiweisskörpern auch mit verschiedenen Peptonpräparaten Niederschläge gab. Hierzu muss ich nach eigenen Versuchen bemerken, dass die Metaphosphorsäure, ähnlich wie Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung, ausser den echten Eiweisskörpern auch die Hemialbumose, nicht aber die eigentlichen Peptone fällt. Die Aehnlichkeit beider Reagentien tritt noch augenfälliger hervor, wenn man statt Essigsäure und Ferrocyankalium die reine Ferrocyanwasserstoffsäure *) verwendet.

Für die gewöhnliche Prüfung des Harns auf Eiweiss dürften übrigens die Metaphosphorsäure, wie die Ferrocyanwasserstoffsäure keine erheblichen Vorzüge vor der Ferrocyankaliumprobe besitzen; dagegen ist dies der Fall, wenn es sich um den Nachweis von Hemialbumose **) handelt. Versetzt man normalen Harn mit recht wenig Hemialbumose und prüft mit allen drei Reagentien, so erhält man mit Metaphosphorsäure die deutlichste, mit Essigsäure und Ferrocyankalium die schwächste Trübung. Es erklärt sich dies aus dem Umstand, dass der Niederschlag, welchen Hemialbumose auf Zusatz von Ferrocyanwasserstoffsäure liefert, bei Anwesenheit verschiedener Salze, z. B. der Salze des Harns

*) Dieselbe ist in jüngster Zeit von Fano auf E. Drechsel's Vorschlag zum Abscheiden von Eiweiss aus Peptonlösungen mit Vortheil benutzt worden. (Archiv f. Physiologie von du Bois-Reymond, Jahrg. 1881 p. 277.)

) Vergl. diese Zeitschrift **20, 317.

oder des bei Zusammenbringen von Essigsäure und Ferrocyankalium entstehenden essigsauren Kalis in Wasser nicht unbeträchtlich löslich ist, während sich der gleiche Uebelstand bei Anwendung der Metaphosphorsäure viel weniger geltend macht. Da die Metaphosphorsäure beim Stehen in wässriger Lösung allmählich in die Eiweiss nicht fällende gewöhnliche Phosphorsäure übergeht, so dürfen nur frisch bereitete, höchstens einige Tage alte Lösungen in Verwendung gezogen werden.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Zur Isolirung der Alkaloide schüttelt man meist die alkalische Lösung mit Aether aus, welcher sich zwar gut von der wässrigen Lösung scheidet, aber ein geringeres Lösungsvermögen, besonders für Strychnin besitzt, als Chloroform. Die Anwendung des letzteren wird wegen der lästigen Emulsionsbildung meist vermieden. Alfred H. Allen*) empfiehlt nun an Stelle des Aethers eine Mischung desselben mit Chloroform zu gleichen Raumtheilen. Die Mischung besitzt ein specifisches Gewicht von etwa 1,10 und kann derselben, falls eine andere Dichte erwünscht sein sollte, auch noch Chloroform oder Aether zugesetzt werden. Bei Aufsuchung des Strychnins in gerichtlichen Fällen wird die wässrige saure Lösung erst mit Aether-Chloroform ausgeschüttelt, dann mit Ammoniak stark alkalisch gemacht und wiederum mit demselben Lösungsmittel behandelt. Nach den vom Verfasser mitgetheilten Zahlen wird Strychnin so schon bei zweimaliger Behandlung mit Aether-Chloroform der alkalischen wässrigen Lösung vollkommen entzogen.

Der giftige Bestandtheil von Illicium religiosum Sieb. (falscher Sternanis, Sikimi), sowie das ätherische und fette Oel desselben, sind von J. F. Eykmann**) untersucht worden. Obgleich diese Untersuchung insbesondere bezüglich der Reactionen des isolirten giftigen Principes nur sehr unvollständige Angaben enthält, so scheint es, angesichts der in neuerer Zeit ziemlich häufig vorgekommenen Vergiftungen mit dem falschen Sternanis, doch geboten, die Resultate hier mitzutheilen. Zur Darstellung des giftigen Principes wurden die Samen der oben genannten Pflanze gepulvert, durch Ausziehen mit Petroleumäther vom fetten

*) The Analyst 6, 141.

**) Pharm. Zeitschr. f. Russland 20, 333.

Oele befreit, dann im Deplacirapparat mit 1 % Essigsäure haltendem 75 (volum-) procentigem Alkohol macerirt und nach dem Ablassen der Flüssigkeit mit 75 procentigem Alkohol deplacirt. Der Auszug wurde verdampft, die rückständige Extractmasse mit etwas Eisessig erwärmt und zu dem Gemische nach und nach so viel Chloroform zugesetzt, bis nichts mehr gefällt wurde. Die Chloroformlösung, welche nur schwach gelb gefärbt war, wurde abfiltrirt, und die Operation mit der zurückbleibenden Masse noch mehrmals wiederholt. Die Auszüge hinterliessen nach dem Verdunsten einen amorphen gelben Rückstand, welcher, in warmem Wasser vertheilt, in demselben zu gelben Oeltropfen schmolz und sich schwierig löste. Der wässrige Auszug reagirte stark sauer und gab mit Kaliumquecksilberjodid weisse Trübung. Mit Salzsäure erwärmt entstand unter Entwickelung eines charakteristischen Geruchs eine blauviolette bis grünliche Färbung. Zur weiteren Reinigung wurde der amorphe gelbe Rückstand mit wenig Wasser ausgezogen, die filtrirte Lösung mit Petroleumäther ausgeschüttelt, die wässrige Lösung mit Kaliumcarbonat versetzt und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Letzteres lieferte nach der Verdunstung einen wenig gelben, amorphen Rückstand, welcher, mit Salzsäure übergossen, im Verlaufe eines Tages krystallinisch wurde. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Krystalle erwiesen sich als das giftige Princip der Sikimi-Früchte, vom Verfasser Sikimin genannt. Unter dem Mikroskope zeigt sich das Sikimin in Form sternförmig gruppirter, spitziger Krystalle, zuweilen auch in Säulenform. Die Krystalle sind hart, schwer, lösen sich schwierig in kaltem, besser in heissem Wasser, Aether und Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig, nicht in Petroleumäther; in Alkalien nicht merklich besser, als in Wasser. Sie reducirten auch in der Siedehitze alkalische Kupferlösung nicht, eben so wenig nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die noch etwas unreinen Krystalle schmolzen bei etwa 175 ° C., stärker erhitzt färbten sie sich rothbraun unter Verbreitung eines besonderen Geruches, zuletzt verkohlten sie. Die wässrige Lösung gab mit Kaliumquecksilberjodid schwache, im Ueberschuss des Reagens lösliche Trübung. Die Lösung in Chloroform hinterliess nach dem Verdunsten einen amorphen Rückstand. In einer kleinen Probe konnte Stickstoff nicht nachgewiesen werden.

Zum Nachweis des Colchicins. Das Colchicin besitzt nach Untersuchungen von Johann Hertel*) besonders bei unzweckmässiger Auf-

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland **20**, 320.

bewahrung grosse Neigung in α und schliesslich in β Colchicoresin überzugehen, welche letzteren in Wasser und in verdünntem Alkohol in der Kälte unlöslich sind und bei Extraction eines Untersuchungsobjectes mit verdünntem Weingeist leicht übersehen werden können. Der Verfasser empfiehlt daher bei einschlägigen gerichtlich-chemischen Untersuchungen das Untersuchungsobject, nachdem es nach der gewöhnlichen Methode behandelt worden ist, nochmals mit möglichst starkem Alkohol zu extrahiren. Colchicin würde dann, selbst wenn es schon vollständig in β Colchicoresin übergegangen sein sollte, durch die betreffenden Reactionen mit Leichtigkeit nachzuweisen sein.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Ueber das Aequivalentgewicht des Antimons ist in letzter Zeit ziemlich viel geschrieben und gestritten worden. Die bezüglichen Berichte finden sich in dieser Zeitschrift **17**, 531; **19**, 130 und 385. Danach hat Josiah P. Cooke als Resultat nach verschiedenen Methoden sehr sorgfältig ausgeführter Bestimmungen die Zahl 120 gefunden. R. Schneider machte im Anschluss hieran darauf aufmerksam, dass eine früher von ihm ausgeführte Bestimmung zu derselben Zahl geführt habe. F. Kessler dagegen bezeichnete die Resultate von Cooke und Schneider als unrichtig und sprach sich für die Zahl 122 aus. Cooke trat dem entgegen und führte eine neue Bestimmung aus, die ebenfalls wieder 120 ergab.

Auch R. Schneider*) hat nun eine Erwiderung auf die Schrift von Kessler veröffentlicht. Er weist darin die Einwände zurück, welche dieser Autor gegen die Richtigkeit seiner älteren Bestimmungen erhoben hat und theilt als Bestätigung seiner früheren Resultate eine neue Bestimmungsreihe mit. Es ist bei derselben, ebenso wie früher, das Aequivalentgewicht aus dem Gewichtsverlust abgeleitet, welcher bei der Reduction von reinem Antimonglanz durch Glühen im Wasserstoffstrom, erhalten wird.

Da das diesmal angewandte Material gegenüber dem zu den ersten Bestimmungen gewählten etwas mehr fremde Bestandtheile enthielt, so mussten verschiedene Correcturen angebracht werden, die sich nicht

*) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **22**, 151.

gut im Auszug wiedergeben lassen. Ich verzichte deshalb auf eine Anführung der Analysenzahlen selbst und theile im Folgenden nur die aus den einzelnen Bestimmungen berechneten Aequivalentgewichtszahlen mit.

Versuch I.	ergab	120,153
« II.	«	120,222
« III.	«	120,172
	Mittel	120,182

Wie man sieht stimmt diese Zahl mit der früher von Schneider erhaltenen sehr gut überein und sie lässt sich ohne erhebliche Ungenauigkeit auf 120 abrunden.

Zum Schluss macht der Verfasser noch auf eine Reihe von Fehlerquellen aufmerksam, durch welche bei den von anderen Forschern angewandten Methoden eventuell ein zu hohes Resultat herbei geführt worden sein könnte. Bezüglich der Einzelheiten muss ich auf die Originalabhandlung verweisen.

Die Aequivalentgewichte des Iridiums und des Platins hat C. Seubert*) neuerdings sehr sorgfältig bestimmt, da es ihm nach den sonstigen Eigenschaften der Metalle und ihrer Verbindungen aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich war, dass die früheren Bestimmungen richtig seien.

Die für das Iridium bisher allgemein angenommene Zahl 98—99 ist von Berzelius in der Weise bestimmt worden, dass er krystallisirtes Kaliumiridiumchlorid im Wasserstoffstrome reducirte und aus der Gewichtsabnahme das Aequivalent des Iridiums berechnete.

Auch Seubert**) verfuhr auf diese Weise, aber während Berzelius***) nur einen einzigen Versuch hatte anstellen können, führte der Verfasser eine Versuchsreihe von 8 Analysen aus. Ausser dem Gewichtsverluste, der das an Iridium direct gebundene Chlor angibt, bestimmte er nun auch noch in dem Rückstande durch Auslaugen mit Wasser das metallische Iridium und durch Eindampfen der Lösung auch das Chlorkalium. Ausserdem führte er noch eine zweite Versuchsreihe von 7 Versuchen mit krystallisirtem Ammoniumiridiumchlorid aus. Er reducirte dasselbe durch Glühen im Wasserstoffstrom und bestimmte

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 1767 und Liebig's Annalen **207**, 1.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11, 1767.

***) Ausser der von dem Verfasser allein erwähnten Berzelius'schen Bestimmung ist auch eine solche von Claus ausgeführt worden, deren Resultat übrigens mit dem von Berzelius gefundenen übereinstimmt. Vergl. diese Zeitschrift **9**, 155.

das Gewicht des zurückbleibenden metallischen Iridiums. Versuche das entweichende Chlor oder Chlorammonium zu bestimmen führten nicht zu brauchbaren Resultaten.

Das Material zu seinen Untersuchungen stellte sich der Verfasser in der Weise dar, dass er aus rohem Iridiumoxyd nach den Angaben von Bunsen und von Schneider reines Iridium herstellte, dieses durch Erhitzen mit Chlornatrium nach Bunsen's Methode in Natriumiridiumchlorid überführte und dann durch Schütteln der Lösung dieses Doppelsalzes mit gepulvertem Chlorkalium resp. Chlorammonium die Umsetzung zu den gewünschten Doppelsalzen bewirkte. Diese wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei durch Einleiten von Chlor in die Lösung die Bildung von niedrigeren Oxydationsstufen verhindert wurde.

Die Ammonverbindung erwies sich, so dargestellt, vollkommen rein und direct anwendbar, während das Kaliumiridiumchlorid stets einen geringen Wassergehalt hatte, der durch vorsichtiges Trocknen im Chlorstrome entfernt wurde. Auch bei der Ausführung des Glühens erforderte die Kaliumverbindung grosse Vorsicht, weil bei starkem Erhitzen etwas Chlorkalium entweichen kann, während es bei schwachem Erhitzen erst nach längerer Zeit gelingt, alles Chlor zu entfernen.

Der Verfasser glaubt, dass sich aus diesen Eigenschaften der Kaliumverbindung, namentlich aus dem Wassergehalt derselben, die Differenz zwischen der von Berzelius gefundenen Zahl mit seinen Resultaten erklären lasse. Ausserdem enthielt die von Berzelius angewandte Substanz nach seinen eigenen Angaben etwas Osmium.

Die von Seubert erhaltenen Resultate sind folgende:

I. Ammoniumiridiumchlorid.

	Angewandte Substanz	Iridium	Iridium
1)	2,9088 *g*	1,2724 *g*	43,742 Proc.
2)	1,3164 «	0,5755 «	43,725 «
3)	1,7122 «	0,7490 «	43,745 «
4)	1,2657 «	0,5536 «	43,739 «
5)	1,3676 «	0,5980 «	43,726 «
6)	2,6496 «	1,1586 «	43,739 «
7)	2,8576 «	1,2489 «	43,705 «
		Mittel	43,732 Proc.

Hieraus berechnet sich, wenn man das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs zu 8*) annimmt, das Aequivalentgewicht des Iridiums zu 96,688.**)

*) Es wird dann nach den Bestimmungen von Stas das Aequivalent des Wasserstoffes nicht genau gleich 1, sondern gleich 0,9975.

**) Die in der Originalabhandlung angegebenen Zahlen sind Atomgewichts-

II. Kaliumiridiumchlorid.

	Angewandte Substanz	Chlor (an Ir gebunden)	Iridium	Chlorkalium
1)	1,6316 *g*	0,4779 *g*	0,6507 *g*	0,5030 *g*
2)	2,2544 «	0,6600 «	0,8993 «	0,6953 «
3)	2,1290 «	0,6238 «	0,8488 «	0,6560 «
4)	1,8632 «	0,5457 «	0,7430 «	0,5745 «
5)	2,6398 «	0,7878 «	1,0726 «	0.8291 «
6)	2,3719 «	0,6952 «	0,9459 «	0,7308 «
7)	2,6092 «	0,7641 «	1,0406 «	0,8040 «
8)	2,5249 «	0,7395 «	1,0070 «	0,7775 «

Hieraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

	Iridium	Chlor (an Ir gebunden)	Chlorkalium	Summe
Analyse 1.	39,881	29,290	30,829	100,000
« 2.	39,890	29,277	30,842	100,009
« 3.	39,868	29,300	30,813	99,981
« 4.	39,876	29,289	30,835	100,000
« 5.	39,877	29,287	30,825	99,989
« 6.	39,879	29,310	30,811	100,000
« 7.	39,882	29,285	30,814	99,981
« 8.	39,883	29,288	30,792	99,963
Mittel	39,880	29,291	30,820	99,991

Hieraus berechnet sich das Aequivalentgewicht des Iridiums (auf O = 8 bezogen), wenn man zu Grunde legt:

1) Kaliumiridiumchlorid und Chlor zu 96,594
2) Kaliumiridiumchlorid und Chlorkalium zu . . 96,523
3) Chlorkalium und Iridium zu 96,522
4) Chlor und Iridium zu 96,550
Das Mittel aller Bestimmungen des Kalisalzes gibt 96,547

Alle Bestimmungen zusammen genommen ergeben im Mittel die Zahl **96,610** oder wenn man auf H = 1 bezieht **96,372**.

Von den für das Platin vorliegenden älteren Bestimmungen des Aequivalentgewichtes können nach Seubert*) nur die neuere von Berzelius im Jahre 1826 und die von Andrews im Jahre 1852 ausgeführte überhaupt in Betracht kommen, da bei allen anderen entweder durch die Unvollkommenheiten der Methode oder die Verunreinigungen des Materials anerkanntermaassen Fehler untergelaufen sind.

---

zahlen für Ir (Θ = 16); sie sind deshalb doppelt so gross als die Aequivalentgewichtszahlen für Ir.

*) Liebig's Annalen 207, 1. Vom Verfasser eingesandt.

Die Zahlen der erwähnten beiden Bestimmungen liegen nun zwischen 98 und 99 und erschienen dem Verfasser, wie schon erwähnt, aus theoretischen Gründen zu hoch. Sie sind von beiden Forschern abgeleitet worden aus der Analyse des Kaliumplatinchlorids und auch Seubert wählte wiederum diese Verbindung, um seine Bestimmungen damit auszuführen, daneben benutzte er noch zur Controle wie beim Iridium die entsprechende Ammoniumverbindung. Seine Bemühungen auch noch das Platinchlorür zur Aequivalentgewichtsbestimmung heranzuziehen scheiterten daran, dass sich dasselbe nicht frei von Oxychlorid erhalten lässt.

Auch die beiden wirklich benutzten Verbindungen liessen sich nur mit grossen Schwierigkeiten hinreichend rein erhalten.

Das angewandte Platin wurde nach Schneider's Angaben durch Versetzen einer Platinchloridlösung mit überschüssiger Natronlauge und darauf folgendes Ansäuern mit Salzsäure gereinigt, indem sich dabei die anderen Platinmetalle als niedere Chlorverbindungen ausschieden, während das Platin fast gänzlich als Chlorid in Lösung blieb. Es wurde mit Chlorammonium ausgefällt und aus dem Niederschlag durch Glühen und Auswaschen reines metallisches Platin erhalten. Mit gleicher Vorsicht wurde das Chlorkalium aus reinem doppeltkohlensaurem Kali mit Salzsäure dargestellt und das Chlorammonium nach der Vorschrift von Stas durch Erhitzen mit Salpetersäure, Krystallisirenlassen und Sublimiren gereinigt. Aus diesen Materialien stellte nun der Verfasser die genannten Doppelverbindungen durch Zusammengiessen möglichst verdünnter Lösungen her, weil er dadurch den Gehalt an Verknisterungswasser auf ein Minimum herabdrücken konnte, sorgte durch Abkühlung für möglichst rasche Ausscheidung in kleinen Krystallen und trocknete die mit Wasser *) ausgewaschenen Niederschläge im Luftbade und zwar das Ammoniumsalz bei 100^0—110^0, das Kaliumsalz bei 150^0—160^0. Da er bei der Analyse der ersten derartigen Darstellung keine übereinstimmenden Resultate für das aus der Kalium- und der Ammoniumverbindung abgeleitete Aequivalentgewicht des Platins erhielt, so reducirte er beide Salze wieder vollständig durch Wasserstoff, wusch den Rückstand aus und verwandte dieses so erhaltene reine Metall zu einer neuen Darstellung. In dieser Weise verfuhr er noch drei mal, so dass er schliesslich von jeder der beiden Verbindungen vier Darstellungen gemacht hatte.

*) Alkohol wurde nicht angewandt, um eine etwaige Reduction zu vermeiden.

Von den Zahlen, welche die Analysen dieser verschiedenen Substanzen ergaben, liessen sich nur die von zwei Darstellungen der Kaliumverbindung und von drei Darstellungen der Ammoniumverbindung zur Berechnung benutzen, da nur bei diesen völlige Reinheit erreicht worden war.

Bei der Analyse wurde im wesentlichen genau verfahren wie bei den oben beschriebenen Analysen der entsprechenden Iridiumverbindungen. Nur in einer Hinsicht fand eine bemerkenswerthe Abweichung statt. Das Kaliumplatinchlorid lässt sich nämlich nicht ganz wasserfrei herstellen,*) deshalb konnte nicht der Gewichtsverlust als an Platin gebundenes Chlor betrachtet werden, sondern man musste dieses direct bestimmen. Der Verfasser verband zu diesem Zwecke das Erhitzungsrohr mittelst einer Glasschliffverbindung**) mit einem mit Wasser gefüllten Absorptionsapparat. Die hierin verdichtete Salzsäure wurde dann mit grosser Vorsicht in Chlorsilber übergeführt und aus dessen Gewicht der Chlorgehalt berechnet.

Auch bei einigen Analysen der Ammoniumverbindung bestimmte Seubert auf diese Weise den Gesammtchlorgehalt.

Von den auf diese Weise erhaltenen Resultaten will ich die folgenden direct anführen, von den anderen Versuchsreihen, die eine eben so gute Uebereinstimmung zeigen, will ich nur die Mittelwerthe angeben:

I. Ammoniumplatinchlorid.

Darstellung I.

	Angewandt	Platin	Platin
1)	2,1266 *g*	0,9348 *g*	43,957 Proc.
2)	1,7880 «	0,7858 «	43,948 «
3)	1,8057 «	0,7938 «	43,960 «
4)	2,6876 «	1,1811 «	43,946 «
5)	4,7674 «	2,0959 «	43,963 «
6)	2,0325 «	0,8935 «	43,961 «
Summa	15,2078 *g*	6,6849 *g*	Mittel 43,957 Proc.

Hieraus berechnet sich das Aequivalentgewicht des Platins zu 97.34247***) auf Wasserstoff = 1 bezogen.

*) Ein Trocknen im Chlorstrom, wie bei der entsprechenden Iridiumverbindung, erschien dem Verfasser bei der geringeren Beständigkeit der Platinverbindung unstatthaft.

**) Kork und Kautschuk absorbiren beide merkliche Mengen von Salzsäure.

***) Die im Original mitgetheilten Zahlen sind Atomgewichtszahlen für Pt ($\Theta = 16$) und sind deshalb doppelt so gross als die Aequivalentgewichtszahlen für Pt.

Die 6 Analysen der Darstellung II ergaben im Mittel einen Platingehalt von 43,875, woraus sich das Aequivalentgewicht zu 97,01964 berechnet.

Die Substanz derselben Darstellung enthielt nach nochmaligem Umkrystallisiren 43,955 % Platin, was einem Aequivalentgewicht von 97,33253 entspricht.

Die 9 Analysen der Darstellung IV ergaben im Mittel 44,001 % Platin entsprechend 97,51687.

Die in 3 Fällen ausgeführte Bestimmung des Gesammtchlorgehaltes im Ammoniumplatinchlorid ergab im Mittel 47,684 % Chlor, woraus sich das Aequivalentgewicht des Platins zu 97,61506 berechnet.

II. Kaliumplatinchlorid.

Darstellung		Angewandt	Platin	Platin Proc.	Chlorkalium	Chlorkalium Proc.
II.	1)	5,0283 g	2,0173 g	40,119	1,5440 g	30,706
«	2)	7,0922 «	2,8454 «	40,120	2,1793 «	30,728
IV.	3)	3,5475 «	1,4217 «	40,076	1,0890 «	30,698
«	4)	3,2296 «	1,2941 «	40,070	0,9904 «	30,666
«	5)	3,5834 «	1,4372 «	40,107	1,1001 «	30,700
«	6)	4,4232 «	1,7746 «	40,120	1,3547 «	30,627
«	7)	4,0993 «	1,6444 «	40,114	1,2589 «	30,710
«	8)	4,4139 «	1,7713 «	40,130	1,3516 «	30,621
Summa		35,4174 g	14,2060 g	Mittel 40,110	Sa. 10,8680 g	Mittel 30,685

Aus dem Platingehalt des Salzes ergibt sich das Aequivalentgewicht zu 97,19595.

Aus dem Verhältniss des Chlorkaliums zum Platin zu 97,24684.

Die in 3 Fällen ausgeführte Bestimmung des an Platin gebundenen Chlors ergab im Mittel 29,144 % entsprechend einem Aequivalentgewicht von 97,31544 (berechnet aus dem Verhältniss von Platin zu Chlor).

Aus allen diesen Versuchen zusammen berechnet nun der Verfasser das Aequivalentgewicht des Platins zu **97,23062.**

In Bezug auf die Kritik der Versuche, die der Verfasser selbst gibt, sowie auf die nur sehr spärlichen Andeutungen über die Ursachen, warum die älteren Bestimmungen wohl andere Resultate ergeben haben, verweise ich auf das Original.

Berichtigung.

Im 20sten Jahrgang dieser Zeitschrift p. 271 Zeile 18 v. o. lies „nach einigen Tagen“ statt „nach einigen Stunden“.

Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation.

Von

Dr. O. Knublauch.

Bei der grossen Zahl von Ammoniak-Bestimmungen, welche hier im Laboratorium in den verschiedensten Untersuchungs-Objecten von theils hohem, theils sehr niedrigem Ammoniakgehalt ausgeführt werden, war ich schon lange Zeit bemüht, die bisher üblichen Methoden zu verbessern. Bei möglichst grosser Genauigkeit soll eine quantitative Methode auch rasch ausführbar sein und die Anwendung eines möglichst leicht zu handhabenden Apparates gestatten.

Obgleich nun die von mir bisher befolgte Methode an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig liess, so erfüllte dieselbe die beiden anderen Bedingungen nicht in dem Maasse, als die vielen Ammoniakbestimmungen es erwünscht machten.

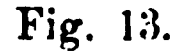
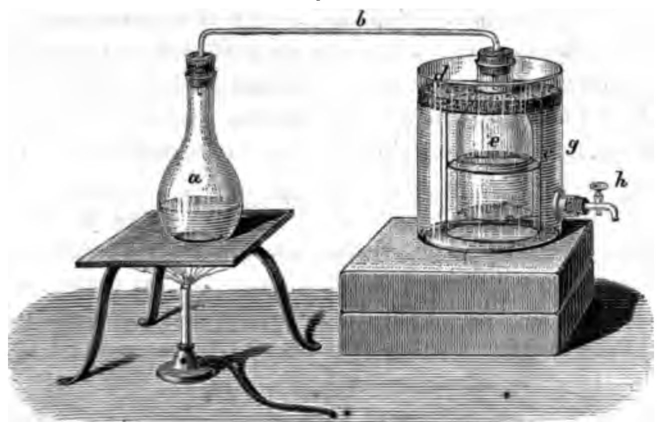


Fig. 13.



Es ist mir nun gelungen diese Mängel zu beseitigen; bei ausgezeichnet übereinstimmenden Resultaten ist mit dem zu beschreibenden Apparate so bequem und rasch zu arbeiten, dass schon in 12—15 Minuten eine Destillation auszuführen ist. Ich darf daher wohl annehmen, dass die Beschreibung des Verfahrens in dieser Zeitschrift hier und da willkommen sein dürfte.

Der Apparat ist aus Figur 13 leicht verständlich. a ist das Destillations-Kölbchen von circa 200 bis 250 *cc* Inhalt. Dasselbe

ist durch das zweimal rechtwinklig gebogene Rohr b mit dem Absorptionsgefässe c verbunden. c nun unterscheidet sich wesentlich von der üblichen Art der Absorptionsgefässe. Bei d ist das Rohr in dem oben verengten und unten offenen Cylinder e mittelst eines Gummistopfens befestigt. Dieser Cylinder hat unten eine Weite von circa 40 *mm* und ist am Rande an mehreren Stellen nach aussen aufgebaucht, ähnlich wie der Ausguss an einem Becherglase. Die entweichenden Gasblasen werden so besser zertheilt. Oben um den Hals von e ist bei d eine Korkscheibe (mit Keil beweglich) befestigt, durch welche der Cylinder so auf das äussere Gefäss c zu liegen kommt, dass e um einige Millimeter vom Boden absteht. Dieser ganze Absorbir-Apparat wird in ein Gefäss g gestellt, welches zum Kühlen mit Wasser gefüllt ist. Das Wasser kann beliebig oft durch den Hahn h abgelassen und durch kaltes ersetzt werden.

Als Beispiel, wie ich eine derartige Untersuchung ausführe, möge die Bestimmung des Ammoniaks in einem rohen schwefelsauren Ammoniak, wie dasselbe hier fabricirt wird, angeführt werden.

Beleg-Analyse I. 20 *g* des Salzes werden in 500 *cc* Wasser gelöst.

25 *cc* entsprechend 1 *g* Substanz werden in das Kölbchen gebracht und die Wände desselben mit circa 10 *cc* Wasser nachgespült. Das Absorptionsgefäss wird mit Normal-Schwefelsäure beschickt und zwar mit einigen Cubikcentimetern mehr als zum Neutralisiren des aus 1 *g* entbundenen Ammoniaks nöthig ist. Da das schwefelsaure Ammoniak über 24 % Ammoniak enthält, so müssen mehr als $\frac{24}{0,017.100}$ = mehr als 14,12 *cc* Säure vorgelegt werden. Nach Zusatz von einigen Tropfen Rosolsäure und so viel Wasser, dass der innere Cylinder etwa 1 *cm* in die verdünnte Säure eintaucht, wird das Absorptionsgefäss in den Kühler gestellt und durch das Rohr b mit dem Kölbchen verbunden, indem gleichzeitig in a ein Stückchen Kalihydrat gegeben wird. Ich wickele das Kalihydrat in ein Stückchen Filtrirpapier, da ich beobachtet habe, dass dann die Flüssigkeit viel ruhiger siedet, indem das Papier auf der Oberfläche schwimmt und so die Dampfbläschen zertheilt. Zweckmässig ist es, auch dem Kölbchen a etwas Rosolsäurelösung zuzusetzen; nach der Destillation muss der Inhalt von a noch die alkalische Reaction zeigen, als Zeichen, dass das zugesetzte Kalihydrat zur vollständigen Zersetzung genügte. Oder man prüfe den Rückstand in a nachher auf diese Weise. Zieht man es vor, so kann man auch anstatt des festen Kalihydrats eine Lösung von bekanntem Gehalte oder Normal-

Kalilösung zusetzen und zwar im Ueberschuss, d. h. in grösserer Menge als sie sich aus dem annähernd bekannten Gehalte berechnet; im angenommenen Falle z. B. 15 *cc* Normal K(ΘH). Der Apparat wird so aufgestellt, dass b nach c hin etwas steigt. Beim Destilliren kann man gleich anfangs ziemlich stark erhitzen. Die Luft entweicht zunächst in grösseren Blasen, dann hebt sich und sinkt die Flüssigkeit nur, indem selten noch Blasen entweichen, und schon die Oberfläche absorbirt fast alles Ammoniak ohne dass starke Bewegung stattfindet. Vermehrt sich das Destillat zu sehr, so hebt man, falls man den Druck mindern will, den inneren Cylinder etwas und klemmt den kleinen Keil zwischen Hals und Korkfassung ein. Nachdem auf $^1/_2$—$^1/_3$ abdestillirt ist (siehe unten), löscht man die Flamme. Ein Zurücksteigen kann nicht stattfinden, da in dem weiten Cylinder die Flüssigkeit steigt und dann Luftblasen nachdringen. Nun wird das Rohr b abgenommen und ohne dass es nöthig wäre irgend einen Theil des Apparates abzuspülen, wird, wenn kalt genug, die überschüssige Säure in dem Absorptionsgefässe selbst zurücktitrirt.

3 Bestimmungen ergaben:

	1)	2)	3)
Normal $H_2SΘ_4$ vorgelegt *cc* . .	18,50	18,10	18,50
Normal K(ΘH) zum Zurücktitriren *cc*	4,05	3,64	4,03
Zum Neutralisiren des aus 1 *g* entbundenen NH_3 *cc* normal H_2SO_4	14,45	14,46	14,47
Entsprechend NH_3 %	24,57 %	24,58 %	24,60 %
Entsprechend N %	20.23 %	20,24 %	20,26 %

Ferner mögen noch einige andere Beleg-Analysen angeführt werden, namentlich auch von solchen Substanzen, in welchen der Ammoniakgehalt sehr gering ist.

II. Gaswasser.

100 *cc* wurden zu 500 *cc* verdünnt und je 25 *cc* destillirt.

	1)	2)
Normal $H_2SΘ_4$ *cc*	10,80	6,60
Normal K(ΘH) *cc*	5,63	1,44
$H_2SΘ_4$ verbraucht	5,17	5,16
Entsprechend	1,758	1,754 % NH_3.

III. Eine bei der Destillation von Kohlen erhaltene ammoniakhaltige Flüssigkeit. Je 25 *cc* wurden destillirt.

	1)	2)
Vorgelegte Säure $^1/_{10}$ normal	10,01	10,00
Zum Zurücktitriren $^1/_{10}$ K(ΘH)	1.80	1,85
$^1/_{10}$ H_2SO_4 verbraucht . .	8,21	8,15
Entsprechend	0,05584	0,05544 % NH_3.

IV. Eine von der Destillation des Ammoniakwassers bei der Fabrikation des schwefelsauren Ammoniaks rückständige Flüssigkeit. Je 50 *cc* wurden destillirt.

	1)	2)	3)
$^1/_{10}$ H_2SO_4 . . .	14,00	6,10	10,00
$^1/_{10}$ $K(OH)$	9,18	1,35	5,16
Verbraucht $^1/_{10}$ H_2SO_4	4,82	4,75	4,84
Entsprechend . . .	0,0164	0,0162	0,0165 % NH_3.

V. Brunnenwasser. 500 *cc* wurden zu 125 nach Zusatz von etwas H_2SO_4 eingedampft und je 50 *cc* entsprechend 200 *cc* Wasser destillirt.

	1)	2)
$^1/_{10}$ H_2SO_4 . . .	15,00	10,00
$^1/_{10}$ $K(OH)$ . . .	7,14	2,17
Verbraucht $^1/_{10}$ H_2SO_4	7,86	7,83
Entsprechend . . .	0,006681	0,006656 % NH_3
	6,681	6,656 Theile pr. 100,000 Theile.

Um die zu einer Destillation nöthige Zeit festzustellen und um zu zeigen, dass man mit dem Abdestilliren (bis zu $^2/_3$ Destillat) gar nicht so ängstlich zu sein braucht, wurden folgende Versuche angestellt.

Die oben bei I. erhaltene Lösung von 20 *g* $(NH_4)_2SO_4$ in 500 *cc* Wasser wurde mit einer zur Zersetzung ungenügenden Menge K(OH) versetzt und je 25 *cc* davon destillirt. Der zu destillirenden Flüssigkeit wurden einige Tropfen Rosolsäurelösung zugesetzt, um an dem Verschwinden der alkalischen Reaction schon das Ende der Destillation annähernd erkennen zu können. Je 25 *cc* + 15 *cc* Wasser

1) 10,00 $^1/_{10}$ H_2SO_4 3,20 $^1/_{10}$ $K(OH)$ 6,80 $^1/_{10}$ H_2SO_4	nach circa 8 Minuten war die alkalische Reaction verschwunden. die Destillation wurde 20 Minuten fortgesetzt. Rest im Kölbchen 9,5 *cc* = stark $^3/_4$ abdestillirt.
2) 10,00 $^1/_{10}$ H_2SO_4 3,17 $^1/_{10}$ $K(OH)$ 6,83 $^1/_{10}$ H_2SO_4	nach 5 Minuten alkalische Reaction verschwunden. Destillation 20 Minuten. Rest 19 *cc* = stark $^1/_2$ abdestillirt.
3) 10,00 $^1/_{10}$ H_2SO_4 3,18 $^1/_{10}$ $K(OH)$ 6,82 $^1/_{10}$ H_2SO_4	nach 7—8 Min. alkalische Reaction verschwunden. Destillation 12 Minuten. Rest 24 *cc* = $^2/_5$ abdestillirt.

Auf 20 *g* Salz pro 500 *cc* als frei gemachtes NH_3 berechnet ergibt

1)	$^3/_4$ abdestillirt in	20 Minuten	11,560 % NH_3	Mittel 11,588 % NH_3.
2)	$^1/_2$ « «	20 «	11,611 «	
3)	$^2/_5$ « «	12 «	11,594 «	

Also ergibt schon $^2/_5$ in 12 Minuten abdestillirt ein genaues Resultat. Wie man sieht, sind die Differenzen sehr gering und noch grössere würden zulässig sein. Trotzdem wird man gut thun, gewöhnlich langsam zu destilliren, da man ja auch selten in die Lage kommen wird in 12—20 Minuten eine derartige Destillation ausführen zu müssen. Hat man genügend Zeit, so kann man natürlich auch das Kühlgefäss fortlassen, da dann Luftkühlung ausreicht.

Der Apparat wird von Herrn Fr. Müller, Dr. Geissler's Nachfolger. in Bonn angefertigt.

Cöln, Laboratorium der städtischen Gas- und Wasserwerke.

Ueber die Darstellung von Normal-Säure.

Von

Dr. O. Knublauch.

Wählt man bei Darstellung von Normalschwefelsäure die gewichtsanalytische Bestimmung als Baryumsulfat oder stellt man die Säure auf eine abgewogene Menge Natriumcarbonat oder (indirect) Oxalsäure, so muss man sich stets sagen, dass man sich mit Sicherheit nur auf die Stellung verlassen kann, wenn zwei nach verschiedenen Methoden erhaltene Resultate hinlänglich genau genug übereinstimmen. Kein Analytiker wird aber gern an eine solche Arbeit herantreten.

Unter Benutzung der im Vorhergehenden beschriebenen Methode der Ammoniakbestimmung im neutralen Ammoniumsulfat ist nun ein sehr einfacher und leichter Weg gegeben zur Darstellung von Normalsäure oder, wenn man will, zur Controle der auf die eine oder andere Weise dargestellten Säure.

Das neutrale Ammoniumsulfat ist bei seiner grossen Krystallisationsfähigkeit leicht chemisch rein zu erhalten, hat kein Krystallwasser, lässt sich ohne Zersetzung bei 100° C. trocknen und ist nicht hygroskopisch. Eigenschaften, die dasselbe als Grundlage für die Bereitung von Normalsäuren besonders geeignet erscheinen lassen.

Man verfährt zweckmässig folgendermaassen:

Ein Gläschen mit eingeschliffenem Glasstopfen wird im Trockenschrank getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator genau gewogen. Dann werden circa 10 *g* chemisch reines neutrales Ammoniumsulfat hineingegeben und nach dem Trocknen bei 100 ° C. und Abkühlen im Exsiccator gewogen. Der ganze Inhalt wird in einen 500 *cc*-Kolben gespült, gelöst und bis zur Marke aufgefüllt; am besten destillirt man dann dreimal je 50 *cc*, indem von der etwas zu concentrirten Säure vorgelegt wird.

Man hat z. B.:

Gläschen + $(NH_4)_2 S\Theta_4$ getrocknet 44,4400
Gläschen leer getrocknet 35,3236

9,1164 *g* $(NH_4)_2 S\Theta_4$
gelöst zu 500 *cc*.

50 *cc* destillirt mögen nach Abzug der auf die Säure bezogenen Alkalilauge neutralisirt haben

1) 12,57 *cc*
2) 12,58 *cc* } der noch zu concentrirten Säure

$(NH_4)_2 S\Theta_4$ = 132 : 1000 = 9,1164 : x = 138,13. Da der zehnte Theil zur Bestimmung verwendet wurde, so mussten durch das aus 50 *cc* entbundene NH_3 13,813 *cc* Normalschwefelsäure neutralisirt werden, mithin sind

1) 12,57 *cc*
2) 12,58 *cc* } der zu concentrirten Säure

auf 13,813 *cc* zu verdünnen das ist

beziehungsweise . . . . . . 1000 *cc* zu 1098,9
und zu 1098,0 } = 1098,5 *cc*.

Dass die Bestimmungen so genau auszuführen sind, geht aus Beispiel I. der vorigen Abhandlung hervor, wo 1 *g* dieses $(NH_4)_2 S\Theta_4$ gebrauchte

1) 14,45 *cc*
2) 14,46 *cc*
3) 14,47 *cc* Normalschwefelsäure.

Cöln, Laboratorium der städtischen Gas- und Wasserwerke.

Ueber die Ausdehnung der wichtigsten Titrirflüssigkeiten durch die Wärme.

Von

Alfred Schulze.

In dieser Zeitschrift **19,** 177 findet sich im Auszuge eine Abhandlung von P. Casamajor*), in welcher der Verfasser zeigt, dass bei genauen volumetrischen Bestimmungen die Correctionen für die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme nicht vernachlässigt werden dürfen; wegen der grossen Verdünnung aller bei der Maassanalyse zur Anwendung gelangenden titrirten Lösungen empfiehlt er daher die für reines Wasser aufgestellten Ausdehnungstabellen zu gebrauchen.

Mir schien es nun interessant zu untersuchen, ob trotz dieser grossen Verdünnung sich nicht doch merkliche Unterschiede zwischen der Volumänderung der Titrirflüssigkeiten und der des destillirten Wassers würden finden lassen; ich habe daher 16 der wichtigeren Messlösungen daraufhin geprüft.

Bei der Bereitung meiner Lösungen habe ich mich streng an die Vorschriften Fr. Mohr's**) gehalten; die Rhodanammonlösungen stellte ich nach Volhard's***) Angabe dar. Arsenige Säure und Jodlösung habe ich nicht untersucht, da die bei der Lösung dieser Substanzen angewandten, beliebig grossen Mengen von kohlensaurem Natron und Jodkalium die Aufstellung eines bestimmten Ausdehnungscoëfficienten illusorisch machen; dasselbe ist der Fall bei der von mir ebenfalls nicht berücksichtigten Lösung des unterschwefligsauren Natrons, bei welchem die Quelle der Unsicherheit in dem zugesetzten kohlensauren Ammon liegt.

Zu den Ausdehnungsbestimmungen benutzte ich die dilatometrische Methode; da es jedoch unmöglich ist, in ein gewöhnliches Kopp'sches Dilatometer Salzlösungen ohne Concentrationsänderungen zu bringen, so bediente ich mich der zuerst von Dr. W. Ostwald in Anwendung gebrachten, etwas modificirten Dilatometer.†)

---

*) Die Originalabhandlung war mir leider nicht zugänglich.

**) Lehrbuch der Titrirmethode von Friedrich Mohr. 5. Aufl. Braunschweig 1877.

***) Liebig's Annalen der Chemie **190,** 4; diese Zeitschrift **17,** 483.

†) Wilhelm Ostwald: Volumchemische Studien [über Affinität]. Journal für prakt. Chemie [N. F.] **16,** 398.

Die beiden Dilatometer, mit denen ich meine Versuche anstellte und die ich der Güte des Herrn Dr. Ostwald verdanke, hatte ich nach der Hällström'schen Methode calibrirt und das Raumverhältniss zwischen Dilatometer-Gefäss und -Röhre durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt, ebenso den Ausdehnungscoëfficienten des Glases, aus dem das Instrument verfertigt war.

Den Gang der Ausdehnungsversuche brauche ich nicht näher zu beschreiben, da dieses schon von Dr. Ostwald geschehen ist.*) Erwähnen will ich nur noch, dass selbstverständlich die Correcturen sowohl für den über der Wärmeflüssigkeit stehenden Flüssigkeitsfaden in den beiden Dilatometern, als auch für den Quecksilberfaden des direct in Zehntelgrade getheilten und corrigirten Thermometers bei der Berechnung der Versuche berücksichtigt wurden.

Jede Titrirflüssigkeit wurde in beiden Dilatometern untersucht und es zeigte sich dabei fast durchweg die beste Uebereinstimmung der Resultate. Das Temperaturintervall zwischen je zwei Ablesungen betrug 5^0 C. Meine Beobachtungen erstreckten sich bis 30^0 C., der Stand bei 0^0 wurde in schmelzendem Schnee abgelesen.

Nachstehend gebe ich die Tabellen über das Volumen der 16 von mir untersuchten Messflüssigkeiten, das Volumen bei 0^0 gleich 1 gesetzt (absolute Ausdehnung). Ich habe die Zahlen durch directe Ablesung von in grossem Maassstabe gezeichneten Curven erhalten, welch' letztere ich durch die bei der Berechnung der doppelten Beobachtungen gefundenen Punkte legte. Voran stelle ich noch die Rossetti'sche Tabelle**) über die Ausdehnung des Wassers von $0—30^0$.

Bei denjenigen Flüssigkeiten, die über 0^0 ein Dichtigkeits-Maximum haben, sind die Zahlen für die Ausdehnung bis 5^0 unsicher, da ich in einem solchen Falle zu wenig Anhaltspunkte für die richtige Construction der Curven bis zu 5^0 hatte.

*) a. a. O. pag. 399.

) Fr. Rossetti: Sur le maximum de densité et la dilatation de l'eau distillée etc. Annales de Chim. et de Physique [4ème sér.] **17, 375.

a) Tabelle über die absolute Ausdehnung des Wassers von 0—30° nach Rossetti.

Grad C.	Volumen.	Grad C.	Volumen.
0	1,000000	16	1,000870
1	0,999943	17	1,001031
2	0,999902	18	1,001219
3	0,999880	19	1,001413
4	0,999871	20	1,001615
5	0,999881	21	1,001828
6	0,999901	22	1,002094
7	0,999938	23	1,002276
8	0,999985	24	1,002511
9	1,000047	25	1,002759
10	1,000124	26	1,003014
11	1,000216	27	1,003278
12	1,000322	28	1,003553
13	1,000441	29	1,003835
14	1,000572	30	1,004123
15	1,000712		

b) Tabelle über die absolute Ausdehnung der Titrirflüssigkeiten von 0—30° C.

I. Normal-Oxalsäure.

Grad C	Volumen.	Grad C.	Volumen.
0	1,000000	16	1,002162
1	1,000056	17	1,002397
2	1,000110	18	1,002628
3	1,000180	19	1,002870
4	1,000255	20	1,003125
5	1,000340	21	1,003400
6	1,000450	22	1,003665
7	1,000570	23	1,003960
8	1,000702	24	1,004260
9	1,000840	25	1,004560
10	1,000993	26	1,004870
11	1,001160	27	1,005185
12	1,001340	28	1,005503
13	1,001532	29	1,005830
14	1,001733	30	1,006168
15	1,001940		

Grad C.	II. Normal-Salzsäure	III. Normal-Salpetersäure	IV. Normal-Schwefelsäure	V. Kohlensaures Natron (normal)	VI. Normal-Natronlauge
0	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
1	1,000066	1,000135	1,000125	1,000145	1,000160
2	1,000133	1,000290	1,000260	1,000293	1,000330
3	1,000209	1,000450	1,000402	1,000460	1,000525
4	1,000287	1,000610	1,000566	1,000638	1,000713
5	1,000375	1,000780	1,000730	1,000824	1,000912
6	1,000480	1,000960	1,000903	1,001013	1,001125
7	1,000590	1,001156	1,001097	1,001220	1,001345
8	1,000720	1,001364	1,001295	1,001435	1,001570
9	1,000862	1,001573	1,001506	1,001653	1,001809
10	1,001010	1,001800	1,001720	1,001880	1,002050
11	1,001170	1,002030	1,001948	1,002118	1,002295
12	1,001340	1,002275	1,002185	1,002360	1,002550
13	1,001520	1,002530	1,002433	1,002603	1,002810
14	1,001709	1,002787	1,002687	1,002865	1,003085
15	1,001905	1,003050	1,002945	1,003130	1,003365
16	1,002109	1,003325	1,003220	1,003400	1,003647
17	1,002325	1,003605	1,003493	1,003685	1,003932
18	1,002550	1,003895	1,003785	1,003970	1,004228
19	1,002780	1,004190	1,004075	1,004263	1,004530
20	1,003013	1,004490	1,004385	1,004565	1,004848
21	1,003260	1,004795	1,004690	1,004873	1,005160
22	1,003505	1,005114	1,004995	1,005186	1,005486
23	1,003768	1,005448	1,005320	1,005500	1,005823
24	1,004040	1,005775	1,005650	1,005825	1,006165
25	1,004328	1,006120	1,005990	1,006165	1,006510
26	1,004618	1,006470	1,006340	1,006510	1,006856
27	1,004915	1,006835	1,006700	1,006853	1,007220
28	1,005220	1,007200	1,007070	1,007210	1,007580
29	1,005540	1,007570	1,007440	1,007580	1,007945
30	1,005850	1,007933	1,007820	1,007955	1,008330

Grad C.	VII. Empirisch-norm. Chlor-natrium-lösung 1 l = 10 g Ag.	VIII. Empirische 1/10 Chlor-natrium-lösung 1 l = 1 g Ag.	IX. Systematische 1/10 Chlor-natrium-lösung	X. Systematische 1/100 Chlor-natrium-lösung	XI. Zehntel-Silberlösung (16,997 g $AgNO_3$ auf 1 l)
0	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
1	0,999957	0,999938	0,999933	0,999932	0,999972
2	0,999940	0,999896	0,999905	0,999890	0,999960
3	0,999947	0,999880	0,999900	0,999877	0,999970
4	0,999965	0,999883	0,999920	0,999880	0,999990
5	1,000000	0,999905	0,999955	0,999905	1,000036
6	1,000045	0,999937	1,000009	0,999946	1,000087
7	1,000094	0,999980	1,000080	0,999995	1,000150
8	1,000152	1,000030	1,000165	1,000050	1,000225
9	1,000230	1,000094	1,000258	1,000112	1,000304
10	1,000327	1,000175	1,000360	1,000190	1,000398
11	1,000437	1,000275	1,000473	1,000287	1,000517
12	1,000558	1,000380	1,000595	1,000400	1,000637
13	1,000695	1,000500	1,000730	1,000520	1,000766
14	1,000847	1,000638	1,000872	1,000652	1,000915
15	1,001005	1,000787	1,001030	1,000800	1,001075
16	1,001170	1,000946	1,001193	1,000948	1,001243
17	1,001346	1,001120	1,001375	1,001115	1,001423
18	1,001530	1,001300	1,001565	1,001300	1,001620
19	1,001728	1,001485	1,001760	1,001490	1,001823
20	1,001940	1,001690	1,001965	1,001686	1,002032
21	1,002155	1,001900	1,002148	1,001905	1,002254
22	1,002385	1,002125	1,002420	1,002125	1,002485
23	1,002620	1,002355	1,002655	1,002354	1,002725
24	1,002867	1,002600	1,002906	1,002593	1,002973
25	1,003130	1,002846	1,003160	1,002850	1,003240
26	1,003400	1,003110	1,003430	1,003118	1,003510
27	1,003680	1,003390	1,003715	1,003410	1,003790
28	1,003967	1,003672	1,004010	1,003710	1,004092
29	1,004260	1,003960	1,004320	1,004013	1,004390
30	1,004560	1,004250	1,004630	1,004322	1,004690

Grad C.	XII. Hundertel-Silberlösung	XIII. Zehntel-Chamäleonlösung 1 l = 10 g Fe als FeO	XIV. Hundertel-Chamäleonlösung 1 l = 1 g Fe als FeO	XV. Volhard's Rhodanammonlösung, systematische 1 l = 10,797 g Ag.	XVI. Volhard's Rhodanammonlösung, empirische 1 l = 10 g Ag.
0	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
1	0,999940	0,999938	0,999930	0,999966	0,999952
2	0,999910	0,999910	0,999893	0,999950	0,999935
3	0,999895	0,999910	0,999880	0,999950	0,999940
4	0,999900	0,999930	0,999885	0,999968	0,999960
5	0,999920	0,999960	0,999905	1,000005	1,000000
6	0,999946	1,000012	0,999935	1,000050	1,000052
7	0,999990	1,000066	0,999980	1,000113	1,000112
8	1,000048	1,000126	1,000030	1,000184	1,000180
9	1,000115	1,000203	1,000097	1,000267	1,000260
10	1,000200	1,000292	1,000175	1,000366	1,000355
11	1,000303	1,000400	1,000275	1,000480	1,000465
12	1,000412	1,000520	1,000380	1,000605	1,000587
13	1,000527	1,000653	1,000495	1,000740	1,000720
14	1,000656	1,000795	1,000634	1,000887	1,000867
15	1,000805	1,000945	1,000780	1,001048	1,001028
16	1,000965	1,001110	1,000947	1,001215	1,001195
17	1,001130	1,001288	1,001125	1,001390	1,001372
18	1,001308	1,001478	1,001307	1,001588	1,001565
19	1,001496	1,001680	1,001505	1,001787	1,001770
20	1,001692	1,001886	1,001710	1,001993	1,001980
21	1,001900	1,002100	1,001920	1,002222	1,002208
22	1,002128	1,002330	1,002140	1,002456	1,002440
23	1,002360	1,002568	1,002363	1,002700	1,002685
24	1,002603	1,002820	1,002597	1,002953	1,002933
25	1,002856	1,003080	1,002840	1,003220	1,003200
26	1,003113	1,003350	1,003093	1,003490	1,003470
27	1,003390	1,003633	1,003367	1,003775	1,003748
28	1,003666	1,003925	1,003660	1,004068	1,004040
29	1,003960	1,004220	1,003953	1,004367	1,004340
30	1,004270	1,004530	1,004268	1,004670	1,004640

Vergleicht man diese Tabellen mit der des Wassers, so zeigen sich grösstentheils erhebliche Abweichungen in der Ausdehnung, ja beim normalen Natron ist die Volumänderung bei 30° mehr als doppelt so gross als die des Wassers. Auch unter einander sind die Ausdehnungen der Titrirflüssigkeiten sehr merklich verschieden, und interessant ist es, dass bei Vergleichung der Tabellen für die empirische und die systematische Chlornatriumlösung (VII und IX), welche doch nur 7,9 % Unterschied im Salzgehalt zeigen, sich doch deutliche Differenzen erkennen lassen. Dasselbe ist der Fall bei XV und XVI. Die Vergleichung der Tabellen ergibt ferner, dass es richtiger sein würde auf kohlensaures Natron statt wie gewöhnlich mit Oxalsäure, mit Normalsalpetersäure zu titriren, da dann die Ausdehnungen der beiden Flüssigkeiten durch die Wärme am wenigsten von einander verschieden sind.

Ich gebe nun Tabellen, die direct zur Correction der bei volumetrischen Analysen gemachten Ablesungen zu gebrauchen sind. Bei der Berechnung dieser Correctionszahlen habe ich die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeiten in Glas und die Fr. Mohr'sche Normaltemperatur 14° R. = 17,5° C. zu Grunde gelegt. Der cubische Ausdehnungscoëfficient des Glases ist dabei zu 0,000029 angenommen, denn der bisher meistentheils übliche 0,000026 ist für die jetzt gebräuchlichen Glassorten entschieden zu klein; im Verlaufe dieser Arbeit hatte ich öfter Gelegenheit denselben zu bestimmen und habe ihn nur ein einziges mal zu 0,0000288 sonst aber stets zu 0,0000295 bis 0,0000305 gefunden.

Die Tabellen sind, mit Ausnahme der beiden für die empirischen Chlornatriumlösungen geltenden, nur für 1 *cc* berechnet, es muss daher beim Gebrauche die für die statthabende Temperatur in der Tabelle vorhandene Correctionszahl mit der abgelesenen Anzahl der Cubikcentimeter multiplicirt werden. Für die beiden empirischen Chlornatriumlösungen habe ich als Beispiel die Tabellen für 1—9 *cc* gegeben, wodurch die Multiplication in eine Addition (mit betreffender Versetzung des Komma) verwandelt wird.

Zur Vergleichung setze ich auch hier eine Correctionstabelle für Wasser in Glas an die Spitze.

a) Correctionstabelle für 1 *cc* Wasser in Glas.

(Die Correctionen in $^1/_{1000}$ *cc.*)

Grad C.	Correct. in $^1/_{1000}$ *cc*	Grad C.	Correct. in $^1/_{1000}$ *cc*	Grad C.	Correct. in $^1/_{1000}$ *cc*	Grad C.	Correct. in $^1/_{1000}$ *cc*
5	+ 0,9	12	0,7	18	— 0,1	25	1,4
6	0,9	13	0,6	19	0,2	26	1,6
7	0,9	14	0,5	20	0,4	27	1,9
8	0,9	15	0,3	21	0,6	28	2,1
9	0,8	16	0,2	22	0,8	29	2,4
10	0,8	17	0,1	23	1,0	30	2,6
11	0,7	17,5	0,0	24	1,2		

b) Correctionstabellen für 1 *cc* Titrirflüssigkeit.

(Die Correctionen in $^1/_{1000}$ *cc.*)

Grad C.	I. Normal-Oxalsäure.	II. Normal-Salzsäure.	III. Normal-Salpetersäure.	IV. Normal-Schwefelsäure.	V. Normallösung von kohlensaurem Natron	VI. Normal-Natronlauge.
5	+ 1,8	+ 1,7	+ 2,6	+ 2,5	+ 2,6	+ 2,8
6	1,7	1,6	2,5	2,4	2,5	2,6
7	1,6	1,5	2,3	2,2	2,3	2,4
8	1,5	1,4	2,1	2,1	2,1	2,2
9	1,4	1,3	1,9	1,9	1,9	2,0
10	1,3	1,2	1,7	1,7	1,7	1,8
11	1,2	1,1	1,5	1,5	1,5	1,6
12	1,0	0,9	1,3	1,3	1,3	1,4
13	0,8	0,8	1,1	1,1	1,1	1,1
14	0,7	0,6	0,9	0,9	0,9	0,9
15	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6
16	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
17	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
17,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
18	— 0,1	— 0,1	— 0,1	— 0,1	— 0,1	— 0,1
19	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
20	0,6	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7
21	0,8	0,7	1,0	1,0	0,9	1,0
22	1,0	0,9	1,2	1,2	1,2	1,3
23	1,3	1,2	1,5	1,5	1,5	1,6
24	1,6	1,4	1,8	1,8	1,8	1,9
25	1,8	1,7	2,2	2,1	2,1	2,2
26	2,1	1,9	2,5	2,5	2,4	2,5
27	2,4	2,2	2,8	2,8	2,8	2,9
28	2,7	2,5	3,2	3,1	3,1	3,2
29	3,0	2,8	3,5	3,5	3,4	3,5
30	3,3	3,1	3,8	3,8	3,9	3,9

VII. Empirisch-normale Chlornatriumlösung.

Grad C.	1 *cc*	2 *cc*	3 *cc*	4 *cc*	5 *cc*	6 *cc*	7 *cc*	8 *cc*	9 *cc*
5	+ 1,1	+ 2,1	+ 3,2	+ 4,3	+ 5,4	+ 6,4	+ 7,5	+ 8,6	+ 9,6
6	1,1	2,1	3,2	4,2	5,3	6,4	7,4	8,5	9,5
7	1,0	2,1	3,1	4,2	5,2	6,2	7,3	8,3	9,4
8	1,0	2,0	3,0	4,0	5,1	6,1	7,1	8,1	9,1
9	1,0	2,0	2,9	3,8	4,8	5,8	6,7	7,7	8,6
10	0,9	1,8	2,7	3,6	4,5	5,3	6,2	7,1	8,0
11	0,8	1,6	2,4	3,2	4,1	4,9	5,7	6,5	7,3
12	0,7	1,4	2,2	2,9	3,6	4,3	5,0	5,8	6,5
13	0,6	1,2	1,8	2,4	3,1	3,7	4,3	4,9	5,5
14	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	2,9	3,4	3,9	4,4
15	0,4	0,7	1,1	1,4	1,8	2,2	2,5	2,9	3,2
16	0,2	0,4	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,8	2,0
17	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,6	0,7
17,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
18	− 0,1	− 0,2	− 0,2	− 0,3	− 0,4	− 0,5	− 0,6	− 0,6	− 0,7
19	0,3	0,5	0,8	1,0	1,3	1,5	1,8	2,0	2,3
20	0,4	0,9	1,3	1,7	2,2	2,6	3,0	3,4	3,9
21	0,6	1,2	1,9	2,5	3,1	3,7	4,3	5,0	5,6
22	0,8	1,6	2,5	3,3	4,1	4,9	5,7	6,6	7,4
23	1,0	2,0	3,1	4,1	5,1	6,1	7,1	8,2	9,2
24	1,2	2,5	3,7	5,0	6,2	7,4	8,7	9,9	11,2
25	1,5	3,0	4,4	5,9	7,4	8,9	10,4	11,8	13,3
26	1,7	3,4	5,2	6,9	8,6	10,3	12,0	13,8	15,5
27	2,0	3,9	5,9	7,9	9,9	11,8	13,8	15,8	17,7
28	2,2	4,5	6,7	8,9	11,2	13,4	15,6	17,8	20,1
29	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	14,9	17,4	19,9	22,4
30	2,8	5,5	8,3	11,0	13,8	16,6	19,3	22,1	24,8

VIII. Empirische $^{1}/_{10}$ Chlornatriumlösung.

Grad C.	1 cc	2 cc	3 cc	4 cc	5 cc	6 cc	7 cc	8 cc	9 cc
5	+ 0,9	+ 1,9	+ 2,8	+ 3,8	+ 4,7	+ 5,6	+ 6,6	+ 7,5	+ 8,5
6	0,9	1,9	2,8	3,8	4,7	5,6	6,6	7,5	8,5
7	0,9	1,8	2,8	3,7	4,6	5,5	6,4	7,4	8,3
8	0,9	1,8	2,7	3,6	4,5	5,4	6,3	7,2	8,1
9	0,9	1,7	2,6	3,5	4,4	5,2	6,1	7,0	7,8
10	0,8	1,6	2,4	3,2	4,1	4,9	5,7	6,5	7,3
11	0,7	1,5	2,2	3,0	3,7	4,4	5,2	5,9	6,7
12	0,7	1,3	2,0	2,7	3,4	4,0	4,7	5,4	6,0
13	0,6	1,2	1,7	2,3	2,9	3,5	4,1	4,6	5,2
14	0,5	0,9	1,4	1,9	2,4	2,8	3,3	3,8	4,2
15	0,4	0,7	1,1	1,4	1,8	2,1	2,5	2,8	3,2
16	0,2	0,4	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,8	2,0
17	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6
17,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
18	— 0,1	— 0,2	— 0,2	— 0,3	— 0,4	— 0,5	— 0,6	— 0,6	— 0,7
19	0,2	0,5	0,7	0,9	1,2	1,4	1,6	1,8	2,1
20	0,4	0,8	1,2	1,6	2,1	2,5	2,9	3,3	3,7
21	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0	3,5	4,1	4,7	5,3
22	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0	4,7	5,5	6,3	7,1
23	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	5,9	6,9	7,9	8,9
24	1,2	2,4	3,6	4,8	6,0	7,2	8,4	9,6	10,8
25	1,4	2,8	4,3	5,7	7,1	8,5	9,9	11,4	12,8
26	1,7	3,3	5,0	6,6	8,3	10,0	11,6	13,3	14,9
27	1,9	3,8	5,7	7,6	10,0	11,5	13,4	15,3	17,2
28	2,2	4,3	6,5	8,6	10,8	13,0	15,1	17,3	19,4
29	2,4	4,8	7,3	9,7	12,1	14,5	16,9	19,4	21,8
30	2,7	5,4	8,0	10,7	13,4	16,1	18,8	21,4	24,1

Grad C.	IX. Systemat. 1/10 Chlornatriumlösung.	X. Systemat. 1/100 Chlornatriumlösung.	XI. 1/10 Silberlösung.	XII. 1/100 Silberlösung.	XIII. 1/10 Chamäleonlösung.	XIV. 1/100 Chamäleonlösung.	XV. Systemat. Rhodanammonlösung.	XVI. Empirische Rhodanammonlösung.
5	+ 1,2	+ 0,9	+ 1,1	+ 0,9	+ 1,1	+ 1,0	+ 1,1	+ 1,1
6	1,1	0,9	1,1	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1
7	1,1	0,9	1,1	0,9	1,0	0,9	1,1	1,1
8	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0
9	1,0	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0
10	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	0,9
11	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8
12	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
13	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
14	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
15	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
16	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
17	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
17,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
18	— 0,1	— 0,1	— 0,1	— 0,1	— 0,1	— 0,1	— 0,1	— 0,1
19	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3
20	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
21	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
22	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
23	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1
24	1,3	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3
25	1,5	1,4	1,5	1,4	1,5	1,4	1,6	1,5
26	1,7	1,7	1,8	1,7	1,7	1,6	1,8	1,8
27	2,0	1,9	2,0	1,9	2,0	1,9	2,0	2,0
28	2,2	2,2	2,3	2,1	2,2	2,1	2,3	2,3
29	2,5	2,5	2,5	2,4	2,5	2,4	2,6	2,5
30	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,7	2,8	2,8

Wie man sieht, lassen sich sogar bei der Vergleichung dieser Correctionstabellen Differenzen nicht leugnen.

Wenn ich nun auch nicht behaupten will, dass bei maassanalytischen Bestimmungen durch Anwendung der Correctionen für destillirtes Wasser, statt derjenigen für die betreffenden Lösungen, erhebliche Fehler entstehen, so glaube ich doch bewiesen zu haben, dass trotz der grossen Verdünnung die Titrirflüssigkeiten in Bezug auf ihre Ausdehnung durch die Wärme sich oft recht bedeutend vom Wasser unterscheiden.

Dorpat, 1881.

Bemerkungen zur Ermittelung des specifischen Gewichtes fester und flüssiger Körper.

Von

Dr. G. Brügelmann.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ist eine jener Aufgaben, deren Lösung, wenigstens soweit feste Substanzen und die Anwendung des Pyknometers in Betracht kommen, zwar was Genauigkeit, nicht aber was Schnelligkeit betrifft, ihrer Häufigkeit und Wichtigkeit entspricht; die übrigen bekannten Methoden führen vielfach rascher zum Ziel, lassen aber dann meist den nöthigen Grad von Schärfe vermissen.

Nachstehend erlaube ich mir daher ein Verfahren in Vorschlag zu bringen, welches zwar im Princip nichts Neues enthält, aber dennoch einiger Beachtung werth scheint, da es mit einer, selbst für wissenschaftliche Zwecke ausreichenden Genauigkeit einen in der Form der Ausführung und in der Anwendung relativ bedeutender, ein rasches Wägen gestattender Substanzmengen begründeten, sehr beschleunigten Verlauf verbürgt. Jedenfalls dürften die so erhaltenen Zahlen eine willkommene Controle der mittelst des Pyknometers oder anderer Instrumente gewonnenen bieten und einen neuen Beweis dafür liefern, wie viel für ein möglichst vortheilhaftes Arbeiten nur von einer zweckentsprechenden Gestaltung der äusseren Versuchsverhältnisse abhängt.

Die Ausführung der Versuche stützt sich auf die Anwendung einer guten Tarirwage und eines cylinderförmigen graduirten Messinstrumentes. Als zu diesem vollkommen passend erwies sich die in Zehntel-Cubikcentimeter getheilte, zweckmässig nicht unter 50 *cc* fassende Mohr'sche Bürette oder auch die Mohr'sche Messpipette.*) — Bei der Untersuchung flüssiger Substanzen hat man, um zum Ziele zu gelangen, nur ein geeignetes, möglichst grosses Volum aus der Bürette ausfliessen zu lassen und hierauf zu wägen. Bei den festen Körpern dagegen, werden diese zuerst gewogen und hierauf in die, eine geeignete Flüssigkeit enthaltende, vorher oberhalb des Flüssigkeitsspiegels durch Abwischen mit Filtrirpapier sorgfältig getrocknete Bürette gebracht; die Differenz im

*) Diese würde ein genaueres Ablesen und damit die Anwendung kleinerer Substanzmengen gestatten, dagegen aber ein entsprechend schärferes, etwas längere Zeit erforderndes Wägen beanspruchen; bei ihrer Benutzung wäre sie, wie die Bürette, unten mit einer verschliessbaren Ausflussöffnung zu versehen.

Stande der Flüssigkeit vor und nach dem Einbringen ergibt in diesem Falle das Volum der angewandten Gewichtsmenge Substanz.

Wie sonst bei den Bestimmungen des specifischen Gewichts, so ist man auch hier selbstverständlich gezwungen, poröse oder überhaupt Hohlräume einschliessende Körper fein zerrieben und überdies eine solche Flüssigkeit anzuwenden, welche auf die Substanz einerseits ohne chemische Einwirkung ist und dieselbe andererseits — wie Benzol, Toluol oder Xylol,*) die in der unten befindlichen Tabelle genannten Körper — vollständig benetzt und durchdringt. Wie ich mich durch vielfältige Versuche überzeugt habe, hängt von diesem vollständigen Benetzen und Durchdringen allein, nicht also, was man bisher annahm, von einem Erhitzen zum Kochen, wie dies im Pyknometer geschieht, die Verdrängung etwa anhaftender oder eingeschlossener Luft ab. Um indessen in dieser Beziehung bei Anwendung der das Erhitzen zum Kochen ausschliessenden Bürette ganz sicher zu gehen, kann man dieselbe immerhin, nachdem man das offene Ende durch den Daumen geschlossen, mehreremal — zehnmal wird stets genügen — derart wenden, dass sich Substanz und Flüssigkeit vollkommen durcheinander bewegen; man betrachtet dann also erst, sollte ein Unterschied bemerkbar werden, den nach dieser Operation vorhandenen Flüssigkeitsstand als den endgültigen;**) an der Wand der Bürette haften gebliebene Theilchen spült man durch vorsichtiges Neigen oder Schwenken wieder zur Hauptmasse zurück. Die bei jeder einzelnen Bestimmung obwaltende Temperatur ermittelt man durch Eintauchen eines Thermometers in die Flüssigkeit, und was die zweckmässig zur Anwendung kommenden Substanzmengen betrifft, so bieten die Angaben der nachfolgenden, Belege enthaltenden Tabelle in Verbindung mit der Erinnerung daran, dass man im allgemeinen von schweren Körpern mehr als von leichten in Untersuchung zu ziehen hat, zu einer richtigen Schätzung ausreichende Anhaltspunkte. In Anbetracht der Capacität der zur Untersuchung dienenden Büretten werden die passenden Gewichtsmengen, von den leichtesten bis zu den schwersten Substanzen aufsteigend, zwischen etwa 5—100 *g* liegen. Es ist klar, dass für

*) Xylol empfiehlt sich, weil es am langsamsten verdampft, am meisten; den Vortheil eines sehr geringen specifischen Gewichtes haben Benzol und Toluol dagegen mit ihm gemein.

**) Bei den mitgetheilten Belegen wurde dieses Wenden stets befolgt, keinmal aber dadurch eine Aenderung des anfänglichen Flüssigkeits-Standes bewirkt.

solche Quantitäten das schnelle Abwägen auf einer guten, für Centigramme empfindlichen Tarirwage auch für wissenschaftliche Zwecke vollkommen genügt, und dass aus demselben Grunde das bei den benutzten Instrumenten ermöglichte Ablesen, eventuell bis auf Bruchtheile eines Cubikcentimeters, sich als scharf genug erweist; ausserdem ist für jede Bestimmung nur eine jener Wägungen erforderlich, während bei Anwendung des Pyknometers zwei möglichst scharfe Gewichtsermittelungen ebenso wie das nach dem Einbringen der Flüssigkeit nöthige Reinigen der Aussenseite des Gefässes — beides verhältnissmässig lang andauernde Operationen — nicht zu umgehen sind.

Wie die unten angeführten Belege zeigen, stimmen die auf dem beschriebenen Wege erlangten Resultate sehr gut mit den durch Anwendung des Pyknometers erhaltenen;*) während eine Bestimmung im Pyknometer aber kaum unter einer halben Stunde durchführbar ist, genügen hierzu, wenn man wie angegeben verfährt, nur wenige Minuten; der einzige Vorzug, der dem Pyknometer vor der Bürette oder Messpipette zugesprochen werden muss, liegt in der Möglichkeit der Prüfung kleinerer Mengen; doch dürfte dieser Umstand nach dem Vorausgeschickten das Arbeiten — wenigstens das ausschliessliche — mit diesem Instrumente blos dann empfehlen, wenn man überhaupt nur über geringe Versuchsmengen verfügt. Auch sei noch darauf hingewiesen, dass die Bürette, falls ihr Raum beim ersten Versuch nicht zu sehr in Anspruch genommen wird, ohne entleert werden zu müssen, durch nochmaliges resp. wiederholtes Einbringen neuer abgewogener Mengen, sei es derselben, sei es einer anderen Substanz, direct weiter benutzt werden kann, während das Pyknometer eine jedesmalige Entleerung und Reinigung verlangt, oder doch als vortheilhaft erscheinen lässt; denn wollte man einen Theil der Flüssigkeit daraus entfernen, um dadurch in die Lage zu kommen die Substanz zu einer weiteren Bestimmung abwägen zu können, so würde jeder Versuch, wie ohne weiteres einzusehen, nicht weniger als drei genaue Wägungen erfordern.

In der nachfolgenden, die Belege bringenden Tabelle bedeuten die Werthe der Reihe I die beim Gebrauch der Bürette angewandten Substanzmengen, diejenigen der Reihe II die mittelst der Bürette gefundenen und diejenigen der Reihe III die mittelst des Pyknometers

---

*) Bei Anwendung desselben wurde die Flüssigkeit mit der Substanz vor der Bestimmung stets zum Sieden erhitzt.

gefundenen Zahlen; sämmtliche Werthe wurden bei 15° C. ermittelt und beziehen sich auf Wasser = 1.

Substanz.	I.	II.	III.
Kryst. Baryt aus Hydrat*) . . .	12,09 g	5,26	5,32
Kryst. Zinkoxyd aus Nitrat*). . .	15,00 «	5,88	5,78
Salpetersaurer Baryt	18,00 «	3,12	3,22
Magnesia*), amorph.	7,70 «	3,45	3,41
Chromoxyd, amorph.	20,00 «	5,00	5,01
Kohlensaurer Baryt, amorph. . . .	23,10 «	4,21	4,22
Zinn, geschmolzen	63,60 «	7,29	7,29
Cadmium, geschmolzen	43,40 «	8,69	8,67
Böhm. Glas, schwer schmelzbar . .	17,35 «	2,44	2,42
Gelbes Bienenwachs,**) geschmolzen .	9,90 «	0,96	0,96

Später werde ich eine grössere Reihe von Belegen verschiedener Art, die ich gelegentlich meiner Untersuchungen über die anorganischen Schmelzverbindungen (im Anschluss an meine früheren Mittheilungen hierüber in den Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **2**, 466; **4**, 277, 283, und in dieser Zeitschr. **19**, 283, sowie an Otto Schott's bei Fr. Vieweg 1881 erschienene »Beiträge zur Kenntniss der anorganischen Schmelzverbindungen«) sammle, veröffentlichen.

Wiesbaden, Priv.-Laborat. des Verfassers, 25. October 1881.

Nachschrift. Vorstehende Mittheilung war gesetzt, als ich fand, dass Phipson (vergl. Dingler's polyt. Journ. **166**, 79 und diese Zeitschr. **1**, 451) das beschriebene Verfahren bereits früher angewandt hat. Ich erkläre daher ausdrücklich, dass dementsprechend meine Mittheilung nichts weiter als eine Bestätigung der Methode von Phipson ist. Was die Ausstellungen betrifft, welche R. Fresenius (vergl. diese Zeitschr. **1**, 451) an dem Verfahren von Phipson macht, so beziehen sich dieselben nur auf die Schwierigkeiten genauen Ablesens der Flüssigkeitsniveaus. Die dadurch entstehenden Unsicherheiten machen sich natürlich bei Verwendung kleiner Mengen specifisch schwerer Körper in erheblichem Maasse geltend, verlieren aber ihren Einfluss auf das Resultat um so mehr, je grösser die Menge der abgewogenen Substanz und je geringer das specifische Gewicht derselben ist. G. B.

*) Vergl. diese Zeitschr. **19**, 290.

) Der lösende Einfluss des angewandten Xylols vermochte bei der Schnelligkeit, mit der gearbeitet wurde, ein gutes Resultat nicht in Frage zu stellen; reines gelbes oder weisses Bienenwachs hat nämlich nach H. Hager (Chem. Centralbl. [3. F.] **11, 367) im Mittel ein spec. Gew. von 0,96, dasselbe also, welches auch ich gefunden.

Spectral-Spalt mit symmetrischer Bewegung der Schneiden.

(Deutsches Reichs-Patent No. 17092.)

Eine technische Verbesserung der Methode der quantitativen chemischen Spectral-Analyse.

Von

Dr. **Hugo Krüss** in Hamburg.

Die quantitative chemische Spectralanalyse beruht bekanntlich auf der Messung der Helligkeit von Absorptionsspectren. Man geht dabei von der einfachen Ueberlegung aus, dass, je mehr Licht absorbirt wurde, um so mehr absorbirende Substanz vorhanden gewesen sein muss.

Die wesentlichste Veränderung des Spectralapparates zu diesem Zwecke, wie sie von Vierordt,*) dem Vater der quantitativen Spectralanalyse, zuerst angegeben wurde, besteht darin, dass der gewöhnliche Eintrittsspalt des Apparates ersetzt wird durch einen Doppelspalt. Die eine Schneide desselben ist fest, die andere aber in eine obere und eine untere Hälfte getheilt; jeder derselben kann eine mittelst einer Mikrometerschraube genau messbare Weite gegeben werden. Diesen beiden Spalthälften entsprechen im Beobachtungsfernrohre zwei über einander liegende Spectren, welche gleich lichtstark sind, sobald beide Hälften des Spaltes dieselbe Breite besitzen. Zur Messung der Helligkeit von Absorptionsspectren wird der absorbirende Körper vor die eine Spalthälfte gebracht, derselbe schwächt die Helligkeit des Spectrums einer Normalflamme (Petroleumlampe), welche die andere Hälfte des Spaltes ungeschwächt erreicht. Die Intensitätsgleichheit der beiden Spectren im Beobachtungsfernrohre wird dann dadurch wieder hergestellt, dass man die freie Spalthälfte verengt.

Die Lichtstärke in den beiden Spectren wurde nun von Vierordt als proportional der Spaltbreite angenommen. Obgleich eine grosse Anzahl von Versuchen, welche Vierordt selbst und Andere auf Grund dieser Annahme gemacht haben, eine sehr befriedigende Genauigkeit der Methode ergeben haben, ist ein gegen dieselbe von mehreren Seiten **) erhobener Einwurf nicht abzuweisen, da derselbe theoretisch

*) Vierordt. Die Anwendung des Spectralapparates zur quantitativen Spectralanalyse. Tübingen 1873.

) Glan. Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **1, 351 (1877). — Hüfner, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **16**, 290; diese Zeitschr. **18**, 451.

vollkommen berechtigt ist. Es gelangen nämlich nicht genau gleichgefärbte homogene Stellen in den beiden Spectren zum Vergleich, da an über einander liegenden Stellen derselben Strahlen von etwas verschiedener Wellenlänge vorhanden sind.

Zerlegt man den Eintrittsspalt in eine grosse Anzahl, den Schneiden paralleler, sehr schmaler Lichtlinien, so wird durch eine jede derselben ein Spectrum erzeugt und jedes dieser Spectren, welche sich über einander lagern, ist gegen das benachbarte um die Breite dieser Lichtlinie verschoben, so dass im Beobachtungsfernrohre die Helligkeit eines jeden Punktes des Spectrums erzeugt wird durch sich über einander lagernde Strahlen von verschiedener Wellenlänge. Je breiter der Spalt ist, desto grösser wird die Verschiedenheit in den Wellenlängen derjenigen Strahlen, welche auf einen Punkt des Spectrums zusammen fallen. Da die beiden Spalthälften bei der Messung eine verschiedene Breite haben, so resultirt hieraus der bereits oben ausgesprochene Fehler der Vierordt'schen Methode. Derselbe wird um so bedenklicher dadurch, dass bei der von Vierordt zuerst angegebenen Einrichtung des Doppelspaltes die Verbreiterung der beiden Spalthälften eine einseitige ist, so dass sich das ganze Spectrum nach einer Seite verschiebt, und zwar verschieben sich die beiden im Beobachtungsfernrohre über einander liegenden Spectren in verschiedenem Maasse, wenn den beiden Spalthälften eine verschiedene Breite gegeben wird. Bei der praktischen Ausführung der Versuche zeigt sich diese Verschiebung der Spectren sofort dadurch, dass in den beiden Spectren an den zur Vergleichung kommenden über einander liegenden Stellen ein etwas verschiedener Farbenton herrscht, welcher erst durch Uebung überwunden werden muss.

Dieser Umstand hat zur Construction von Spectrophotometern geführt, bei welchen die Lichtschwächung nicht durch Verschmälerung der einen Spalthälfte, sondern durch Polarisation hervorgebracht wird. Es sind hier zu nennen die Apparate von Glan*) und von Hüfner**). Sicherlich bietet die Drehung des Nicols ein vollkommen exactes Maass für die Abschwächung des Lichtes, dafür treten aber eine Reihe von störenden Umständen ein.

Es muss von vornherein der Nullpunkt der Theilung, an welcher die Drehung des Nicols abgelesen wird, so festgelegt sein, dass bei

*) a. o. O.

**) a. o. O.

dieser Stellung das ordentliche Bild verschwindet. Ist diese Stellung vom Mechaniker nicht genau getroffen worden, so muss sie vom Beobachter erst bestimmt werden. Bei dem Glan'schen Apparate grenzen die beiden Theile der Petroleumflamme, von welchen die obere und die untere Spalthälfte Licht empfangen, nicht unmittelbar an einander, sondern stehen um die Breite des Querplättchens von einander ab. Dadurch haben sie leicht verschiedene Helligkeit, was erst durch Drehung des Nicols corrigirt werden muss, so dass bei jedem Versuche die Stellung des Nicols, bei welcher beide Spectren gleiche Helligkeit haben, eine andere ist. Bei Drehungen des Nicols verschiebt sich leicht das Bild der Scala gegen das Spectrum, herrührend von mangelndem Parallelismus der Endflächen des Polarisationsprismas. Eine vollkommene Berührung beider Spectren ist in Folge der Dispersion des dopppelt brechenden Prismas nur für eine Farbe zur Zeit möglich; um sie für andere Farben herzustellen, muss die Entfernung des Spaltes vom Collimatorobjectiv geändert werden. Dadurch rückt der Spalt aus dem Brennpunkte dieses Objectivs, das Beobachtungsfernrohr muss neu eingestellt werden und die Scala erscheint dann undeutlich.*) Beim Hüfner'schen Apparate sind ferner das Bild des Spaltes selbst und dasjenige des Randes des davor lagernden Polarisationsspiegels, durch welches die Grenze zwischen den beiden Spectren erzeugt wird, nicht gleichzeitig scharf einzustellen.

Alle Polarisations-Spectrophotometer besitzen endlich durch die Absorption in den polarisirenden Mitteln eine geringe Lichtstärke, was sich hauptsächlich in den lichtschwächeren Theilen des Spectrums unangenehm fühlbar macht.**) Es muss demzufolge dem Eintrittsspalte eine grosse Breite gegeben werden, und wenn diese wie bei dem Hüfner'schen Apparate gar bis auf 1 Millimeter gebracht werden muss, so ist die Exactheit der Messung jedenfalls erheblich beeinträchtigt.

Es ist also die gute Herstellung der Polarisationsapparate, weil sie complicirter sind, schwieriger als diejenige der Vierordt'schen Einrichtung, das Arbeiten mit ihnen ist umständlicher und dazu kommt der nicht zu unterschätzende Vortheil, welchen ein Vierordt'sches Spectrophotometer dadurch bietet, dass es sofort in einen Spectralapparat gewöhnlicher Art verwandelt wird durch einfaches Auswechseln des

*) Glan, Pflüger's Archiv **24,** 320 (1881). — Pulferich, Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **14,** 179 (1881).

) Vierordt, Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **3, 357 ff. (1878) und **13,** 346 (1881).

Doppelspaltes gegen einen einfachen und so zu allen qualitativen Arbeiten geeignet ist, während die Polarisationsvorrichtungen natürlich nicht entfernt werden können und dadurch die Anwendung des Apparates auf den speciellen Zweck der Spectrophotometrie beschränken.

Es ist deshalb von wesentlichem Interesse für die Ausbreitung der quantitativen chemischen Spectralanalyse, zu untersuchen, wie gross denn der theoretisch unbestreitbare Fehler der Vierordt'schen Methode ist und ob derselbe nicht etwa durch Veränderung der Versuchsanordnung unschädlich gemacht werden kann.

Die experimentelle Prüfung des seiner Methode anhaftenden Fehlers hat Vierordt selbst unternommen.*) Er wendete zu diesem Zwecke einen Doppelspalt an, bei welchem nicht nur die rechte Schneide desselben in eine obere und eine untere Hälfte getheilt war, sondern auch die linke. Wenn er nun die Intensitätsmessung eines Absorptionsspectrums einmal mit der rechten Seite des Spaltes allein, das andere mal mit der linken allein vornahm, so wichen die beiden erlangten Resultate von einander ab. Diese Differenz stellt den doppelten Fehler jeder einzelnen Messung dar, und es ergab sich ferner, dass das arithmetische Mittel aus den beiden Resultaten, also das richtige Resultat, gleich dem bei symmetrischer Spaltöffnung erhaltenen Ergebniss ist. Vierordt bestimmte den Fehler der einseitigen Spaltöffnung bei der Messung der Helligkeit des Absorptionsspectrums eines Rauchglases und fand ihn in den am meisten benutzten Spectralregionen von C bis F kleiner als $\frac{1}{100}\left(\frac{1}{109} - \frac{1}{160}\right)$, so dass derselbe hier wohl zu vernachlässigen ist; in den Regionen A—C steigt er dagegen bis auf $\frac{1}{20}$.

Eine ziffermässige theoretische Ableitung des Fehlers aus der von der Spaltbreite abhängigen Lichtvertheilung im Spectrum ist deshalb unmöglich, weil die genügende Kenntniss der Lichtstärke der einzelnen Spectralbezirke fehlt. Jedoch hat vor kurzem Dietrich**) die Frage einer theoretischen Behandlung unterworfen unter Zugrundelegung einer mechanischen Intensitätscurve des Spectrums. Durch dieselbe wird erlangt eine Kenntniss der Entstehung des Fehlers bei der Vierordt'schen Methode, sowie seines relativen Werthes, während

*) Vierordt, Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] 3, 357 ff. (1878).

**) Dietrich. Die Anwendung des Vierordt'schen Doppelspaltes in der Spectralanalyse. Stuttgart 1881.

absolute Werthe aus obigem Grunde nur die experimentelle Untersuchung liefern kann.

Die Resultate der Dietrich'schen Untersuchungen, soweit sie für die praktische Benutzung der Vierordt'schen Methode in Betracht kommen, sind folgende.

Im Allgemeinen ist der Fehler um so grösser, je grösser die Intensitätsunterschiede in den mit einander zu vergleichenden Spectralbezirken sind. Bei einseitiger Spaltverbreiterung ist der Fehler im Maximum, wenn die Intensität des Absorptionsspectrums etwa halb so gross als diejenige des Normalspectrums ist; er wird gleich Null, wenn die Helligkeit beider Spectren dieselbe ist. Deshalb räth Dietrich, bei einseitiger Spaltverbreiterung stets das Normalspectrum durch Rauchgläser so zu dämpfen, dass die Intensität beider Spectren nahezu die gleiche wird.

Ferner fand Dietrich in Uebereinstimmung mit Vierordt, dass das arithmetische Mittel aus den Beobachtungsresultaten bei rechts- und bei linksseitiger Oeffnung des Spaltes (nahezu) gleich dem durch symmetrische Verbreiterung des Spaltes erhaltenen Resultate ist.

Bei symmetrischer Spaltbreitenänderung erhält man ein vollkommen genaues Resultat, wenn die Intensitätscurven des Absorptions- und des Normalspectrums innerhalb des zur Beurtheilung vorliegenden Spectralbezirkes als geradlinig betrachtet werden können. Bei dem als Normalspectrum gewöhnlich benutzten Spectrum des Petroleumflammenlichtes ist diese Annahme bei dem schmalen Bezirk, welcher überhaupt benutzt wird, wohl vollkommen zutreffend; bei dem Absorptionsspectrum ist sie es natürlich nicht an Stellen von schroffen Intensitätswechseln. Die Benutzung derselben muss also vermieden werden bei der Anwendung der Vierordt'schen Methode. Vor Allem wird man jedoch die Breite des Ocularspaltes so gering wie möglich anzunehmen haben, denn ein je kleinerer Theil des Spectrums überhaupt in Betracht kommt, mit um so kleinerem Fehler wird man die diesem Theile entsprechende kleine Strecke der Intensitätscurven als gerade ansehen können.

Um den im Obigen dargelegten, wenn auch häufig nur geringen Fehler der Vierordt'schen Methode zu vermeiden oder zu corrigiren, bieten sich eine Reihe von Mitteln dar, welche sich natürlich verschieden bequem bei der praktischen Handhabung erweisen.

Es liegt zuvörderst nahe, den gewöhnlichen Vierordt'schen Spalt mit nur zwei beweglichen Platten beizubehalten, die Messungen in der vorgeschriebenen Weise vorzunehmen und hierauf die von Vierordt bestimmten Correctionen an den erlangten Resultaten anzubringen. Hierdurch wird man auch nahezu richtige Lichtstärkebestimmungen erhalten können, doch darf man nicht vergessen, dass die Vierordt'schen Correctionszahlen streng genommen nur für das Absorptionsspectrum eines bestimmten Rauchglases gelten und nicht für irgend ein anderes Spectrum mit anderer Intensitätscurve.

Vollkommen richtige Resultate wird man ferner auch mit dem ursprünglichen Vierordt'schen Spalte erhalten, wenn man unter Benutzung von Rauchgläsern beiden Spectren nahezu die gleiche Helligkeit ertheilt und nun die kleine übrig bleibende Differenz der Intensitäten durch Vergleichung der wirksamen Spaltbreiten bestimmt. Die Benutzung von Rauchgläsern setzt aber eine genaue Kenntniss der Absorption derselben in allen Spectralbezirken voraus; ausserdem verursachen sie wieder eine Aenderung im Farbenton des Normalspectrums, weil die von ihnen ausgeübte Absorption nicht gleichmässig über das ganze Spectrum ist.

Endlich kann man, nachdem man eine Messung mit dem Vierordt'schen Doppelspalt in seiner gewöhnlichen Stellung vorgenommen hat, bei welcher also die beiden beweglichen Schneiden an der rechten Seite liegen, den Spalt um 180 Grad um die optische Axe drehen, so dass sich nun die beweglichen Schneiden an der linken Seite befinden, und in dieser Stellung eine zweite Messung machen. Das Mittel aus beiden ergibt nach den oben mitgetheilten Untersuchungen von Vierordt nnd Dietrich ein fehlerfreies Resultat.

Die zuletzt beschriebene Versuchsanordnung führt darauf, gleich von vornherein auch die linke Schneide des Spaltes in eine obere und eine untere Hälfte zu theilen, so dass der Spalt aus vier, jede für sich messbar beweglichen Platten besteht, wie sie Vierordt bei seinen Untersuchungen benutzt hat. Man kann hier in derselben Weise verfahren wie vorhin, indem man erst die rechtsseitige Spalthälfte, dann die linksseitige zur Messung benutzt und aus beiden Messungen das Mittel nimmt. Oder man betrachtet die erste Messung mit der rechten Spaltseite nur als eine vorläufige und öffnet dann zur endgültigen Messung die beiden linken Schneiden um die Hälfte der Weiten, welche vorher den entsprechenden rechten gegeben werden mussten. Hierauf wird durch die

rechtsseitigen Schrauben die Gleichheit der Helligkeit in beiden Spectren hergestellt und die Angaben je zweier einander gegenüber liegender Schraubentrommeln addirt.

Diese Construction des Vierordt'schen Doppelspaltes hat den grossen Nachtheil, dass das Arbeiten mit derselben unbequem ist wegen der nothwendigen Schraubendrehungen an der linken Seite des Spaltes. Ausserdem aber ist die mechanische Herstellung schwierig, weil hier die Gleichheit von vier verschiedenen Schrauben gefordert wird; ferner können leicht Beschädigungen der Spaltschneiden vorkommen, dadurch dass, etwa bei geöffneter oberer rechten und unterer linken Schneide, die Spitze der unteren rechten und der oberen linken Schneide durch Zuschrauben sich berühren. Endlich muss durch besondere Vorkehrungen dafür Sorge getragen werden, dass die Mittellinie stets in der Axe des Collimatorrohres bleibe, denn man kann ja die eine Seite des Spaltes um eben so viel vorschrauben, als die andere zurückgeschraubt wurde; dann ist, obgleich der Spalt wiederum geschlossen ist, die Mittellinie seitwärts verrückt, und wenn nun in solcher Stellung eine Messung ausgeführt wird, so fallen die Resultate leicht noch ungenauer aus als bei dem einfachen einseitigen Vierordt'schen Spalte.

Allen diesen Uebeln wäre auf einmal abgeholfen, wenn man durch nur zwei auf der rechten Spaltseite befindliche Mikrometerschrauben beide Plattenpaare bewegen könnte, also je zwei einander gegenüberliegende Schneiden stets in gleichem Maasse und in entgegengesetztem Sinne. Vor einigen Jahren wurde in dem optischen Institut von A. Krüss in Hamburg auf Wunsch des Herrn Prof. v. Vierordt in Tübingen eine derartige Vorrichtung angefertigt. Bei derselben wurden die beiden gegenüberliegenden Schneiden durch Drehung einer einzigen Schraubenspindel bewegt, auf welcher sich ein rechts- und ein linksgängiges Gewinde befand. Wenn die Herstellung dieser Einrichtung auch damals nach dem Zeugnisse des Herrn Professor v. Vierordt vorzüglich gelang*) so ist diese Construction doch zu schwierig auszuführen und der Erfolg zu sehr abhängig vom Zufall des glücklichen Gelingens, dass man wohl kaum in Versuchung geräth, diese Construction in die Technik einzuführen. Es wird hier nämlich wiederum die Gleichheit von vier Schrauben verlangt, von denen aber zwei rechtsgewundene und zwei linksgewundene sind.

Deshalb habe ich die Construction einer besseren Vorrichtung zur symmetrischen Erweiterung des Vierordt'schen Spectralspaltes nicht aus dem Auge gelassen und vor kurzem eine neue Lösung der

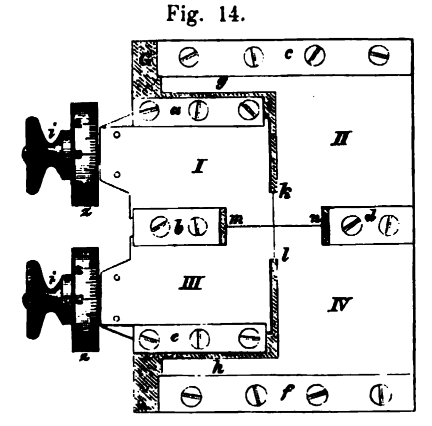
---

*) Vierordt, Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.) **13**, 344 (1881).

Aufgabe angegeben, welche in dem optischen Institut von A. Krüss in Hamburg angefertigt wurde und, wie ich glaube, die bisherigen Einwände gegen die Vierordt'sche Methode, sowie die Schwierigkeiten, welche vorstehend entwickelt sind, vollständig hebt. Einzelne Exemplare dieses symmetrischen Spaltes sind bereits in Gebrauch und haben vollkommene Anerkennung gefunden. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem bekannten Arbeiter in der quantitativen Spectralanalyse, Herrn C. H. Wolff in Blankenese, meinen Dank auszusprechen für das rege Interesse, welches er von jeher dieser Angelegenheit zuwandte und dadurch anregend und fördernd auf sie einwirkte.

Es soll also bei dieser Construction erreicht werden, dass bei einem einfachen Spectralspalt jedes gegenüberliegende Schneidenpaar durch einen einzigen Handgriff in messbarer Weise bewegt werden könne und zwar symmetrisch zur optischen Axe, dass also wie bei dem ursprünglichen Vierordt'schen Spalt nur zwei Mikrometerschrauben und zwei getheilte Trommeln angewendet werden.

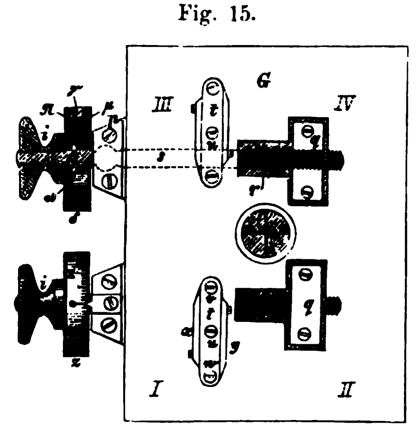
Fig. 14.



Figur 14 stellt eine Vorderansicht, Figur 15 eine Hinteransicht des Spaltes dar. Die Schlitten I, II, III und IV bewegen sich zwischen den parallelen Führungsleisten a und b, c und d. b und e, d und f, so dass die (in der Figur) rechtsseitigen Schlitten II und IV mit den Verlängerungen g und h auf die linke Seite des Spaltes hinüberreichen und die vier Schlitten in den Mittellinien k l und m n lichtdicht schliessen.

Die Führungsleisten a, b, c, d, e, f sind auf eine Grundplatte G aufgesetzt, deren hintere Ansicht in Figur 15 dargestellt ist; die obere Hälfte dieser Figur lässt die Wirkungsweise der angebrachten Vorrichtungen erkennen. Auf der Hinterseite der Schlitten I und III befindet sich ein Lager p, in welches die Mikrometerschraube s mit einer Kugel eingeschliffen ist, während auf den gegenüberliegenden Schlitten II und IV sich die Mutter q findet, in welcher das feine Gewinde der Mikrometerschraube sich bewegt. Zwischen dieser Mutter und dem Schlitten I (resp. III) liegt eine starke Spiralfeder r, welche die beiden gegenüberliegenden Schlitten von einander zu entfernen strebt. In Folge dieser Einrichtung werden sich je zwei gegenüberliegende Schlitten (I und II

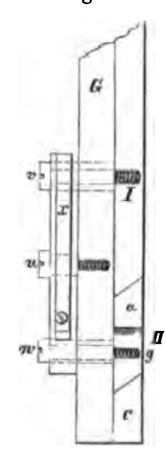
Fig. 15.



resp. III und IV) bei Drehung der betreffenden Mikrometerschraube von einander entfernen, oder sich einander nähern, und zwar b e i e i n m a l i g e r U m d r e h u n g der M i k r o m e t e r s c h r a u b e um d i e H ö h e e i n e s S c h r a u b e n - g a n g e s.

Um nun zu bewirken, dass sich je zwei gegenüberliegende Schlitten s y m m e t r i s c h zur Mittellinie kl bewegen, ist der Hebel t aus Stahl angebracht. Derselbe ist drehbar um die Stahlaxe u, welche in der Grundplatte G befestigt ist (Figur 16). In gleichen Entfernungen von dieser Axe u ist in den Schlitten I die Stahlaxe v, in der Verlängerung g des Schlittens II die Stahlaxe w befestigt, beide werden durch die beiden Stahlfedern x und y an den Hebel t gepresst, so dass sie bei einer Drehung des Hebels an demselben gleitend sich bewegen. Es werden dadurch die drei Axen u, v und w stets in gerader Linie und v in demselben Abstand von u wie w gehalten.

Fig. 16.



Wenn nun durch Drehung der Mikrometerschraube s die zwei gegenüberliegenden Schlitten I und II (resp. III und IV) von einander entfernt werden, so werden sie durch den Hebel t gezwungen, sich so zu bewegen, dass die Axen u, v und w in einer geraden Linie bleiben, und da gleichzeitig v und w gleiche Entfernungen von u haben, so müssen sich die beiden Schlitten I und II (resp. III und IV) gleichmässig bewegen, also stets s y m m e t r i s c h zur Mittellinie kl bleiben.

Die Theile einer Umdrehung der Mikrometerschrauben s werden durch getheilte Trommeln z gemessen, welche centrisch mit denselben verbunden und durch die Muttern i auf denselben befestigt sind. Um den Nullpunkt jeder Trommeltheilung verstellen zu können, ist es erforderlich, dass die Theilung um ihre Axe gedreht werden kann, u n a b h ä n g i g von der Drehung der Mikrometerschraube selbst. Würde man zu diesem Zwecke die Mutter i lösen, um die ganze Trommel z drehen zu können, so würde man durch den dabei auszuübenden Druck leicht eine Störung des ganzen Mechanismus herbei-

führen; auch wäre eine derartige Einstellung unbequem. Deshalb ist (wie bei der oberen Trommel Figur 15 dargestellt) die Trommel α durch die Mutter i fest gegen einen Ansatz β der Mikrometerschraube gedrückt, so dass sie sich nicht drehen kann. Auf derselben ist der Ring γ mit der Theilung drehbar und kann durch die Druckschraube δ auf der Trommel fixirt werden. Der Ansatz μ, sowie die vorgelegte Platte π sorgen dafür, dass der bewegliche Ring γ nicht von der Trommel α abgleiten kann.

Die beschriebene Einrichtung des symmetrischen Doppelspaltes hat also, um es kurz noch einmal zu wiederholen, vor dem Vierordt'schen Doppelspalt älterer Art den Vorzug, dass die Spalterweiterung symmetrisch zur optischen Axe geschieht und dass in Folge dessen die Helligkeit im Spectrum wächst durch sich über einander lagernde Spectren, der Art, dass zu jeder Stelle des Spectrums eben so viel Strahlen von kleinerer als von grösserer Wellenlänge beitragen denn diejenige Wellenlänge, welche der betrachteten Spectralstelle und dem zugehörigen Axenstrahl des Collimators entspricht. Dadurch wird der der Vierordt'schen Methode bisher vorgeworfene Fehler unschädlich gemacht. Zu erwähnen ist noch, dass durch Einführung dieses symmetrischen Spaltes die Arbeiten in keiner Weise complicirter werden, denn man hat nach wie vor nur zwei Mikrometerschrauben an der rechten Seite des Spaltes zu bewegen; ausserdem ist der Werth und der Sinn einer Trommelumdrehung genau derselbe wie bei dem bisher üblichen gewöhnlichen Doppelspalt, ein Umstand, welcher im Arbeiten beim Uebergang von dem früheren zu dem neuen System nicht ohne Werth ist. —

Endlich glaube ich, dass der symmetrische Spalt auch für die Arbeiten der qualitativen Spectralanalyse und in der Astronomie mit Vortheil benutzt werden wird, denn auch hier werden natürlich die Metalllinien, die Absorptionsstreifen und die Fraunhofer'schen Linien bei Verbreiterung des einseitigen Spaltes nach einer Seite hin verbreitert, wie solches Vierordt bereits kürzlich nachgewiesen hat,*) wodurch die genauen Positionsbestimmungen bei verschiedenen Spaltbreiten verschieden ausfallen müssen. Diesem Umstande begegnen wir nicht bei Anwendung eines einfachen symmetrischen Mikrometerspaltes, welcher nach denselben Principien construirt ist, wie der in Obigem beschriebene symmetrische Mikrometer-Doppelspalt.

*) Vierordt, Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] 13, 344 ff. (1881).

Ueber einige Weine des Jahrgangs 1879.

Ein Beitrag zur Weinanalyse.

Von

F. Musculus und Dr. **C. Amthor.**

Bei Weinanalysen bestimmt man gewöhnlich folgende Bestandtheile: Alkohol, Extract, Asche, Phosphorsäure, Gesammtsäure, Glycerin, Weinstein, freie Weinsäure, Farbstoff, Zucker.

Es ist bekannt, dass gute Weine, aus vollkommen reifen Trauben erhalten, neben wenig Gesammtsäure und viel Alkohol auch grössere Mengen Extract, Asche und Phosphorsäure enthalten, als gewöhnlichere Weine. Aus dieser Thatsache scheint logisch hervorzugehen, dass geringe Weine mit wenig Alkohol und viel Gesammtsäure zugleich auch kleinere Quantitäten Extract, Asche und Phosphorsäure zeigen.

In der That ist dieses auch gewöhnlich die Ausrede der Weinfabrikanten, wenn der Chemiker in zu analysirenden Weinen zu wenig Extract, Asche und Phosphorsäure findet, indem angeführt wird, dass dieses ein geringerer Wein aus schlechtem Jahrgang sei.

Da sich uns in der letzten Zeit Gelegenheit bot, viele Weine zu analysiren, fanden wir sehr oft, dass gerade Weinen schlechter Jahrgänge, welche wenig Alkohol und viel Gesammtsäure enthalten, ein hoher Extract-, Asche- und Phosphorsäuregehalt eigen ist und dass diese letzteren Bestandtheile oft sogar in grösseren Mengen vorhanden sind wie in den besten Weinen.

Um nun zu constatiren, dass diese Thatsache bei sauren, aus nicht ganz reifen Trauben bereiteten Weinen eine allgemeine ist, haben wir uns eine Anzahl saurer 1879er Weine, deren Echtheit zweifellos war, verschafft und in ihnen die hier hauptsächlich in Frage kommenden Bestandtheile, d. h. Alkohol, Extract, Asche, Phosphorsäure, Gesammtsäure quantitativ bestimmt.

Der Extractgehalt wurde ermittelt, indem man 100 *cc* des Weines zur Extractconsistenz verdampfte und den Extract 2 Stunden lang bei 100° trocknete. Die Phosphorsäure wurde in der Asche nach S o n n e n s c h e i n*) bestimmt, indem in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt wurde.

*) Journal für praktische Chemie **53**, 343.

Da indess diese Methode der Phosphorsäurebestimmung bei oftmals rasch zu erledigenden Weinanalysen zu viel Zeit in Anspruch nimmt, haben wir uns einer einfacheren Methode bedient, welche wir hier mittheilen:

Man löst die Weinasche in verdünnter Salpetersäure, übersättigt mit Natronlauge, so dass ein weisser, flockiger Niederschlag entsteht, fügt dann tropfenweise Essigsäure hinzu, bis sich der Niederschlag fast gänzlich gelöst hat und saure Reaction eingetreten ist, erhitzt auf dem Wasserbade und titrirt mit essigsaurer Uranlösung unter Benutzung von Ferrocyankalium als Indicator.

Die Uranlösung wurde nach Neubauer*) bereitet und entspricht jeder Cubikcentimeter derselben 0,005 *g* Phosphorsäureanhydrid. Wichtig für den Verlauf der Reaction ist, dass man zum Uebersättigen der alkalischen Flüssigkeit nur einen geringen Ueberschuss Essigsäure zusetzt; im andern Falle scheidet sich das phosphorsaure Uranoxyd gar nicht oder nur schwierig aus und man erhält die Endreaction vermittelst Ferrocyankaliums, trotzdem sich noch bedeutende Mengen Phosphorsäure in Lösung befinden.

Bei den in nachstehender Tabelle angeführten Weinanalysen haben wir die nach der Uran- und die nach der Molybdänmethode erhaltenen Phosphorsäuremengen angegeben. Die nach der ersteren Methode erhaltenen Werthe sind immer etwas zu niedrig, jedoch ist dieser Umstand bei der Beurtheilung der Weine nicht von Belang.

Nach den in nachstehender Tabelle angegebenen Analysen ist das Charakteristicum eines aus unreifen Trauben bereiteten Weines folgendes: Ungewöhnlich hoher Extract-, Säure-, Asche- und Phosphorsäuregehalt, geringer Gehalt an Alkohol. Der Extract ist im Allgemeinen von gelatinöser Consistenz, wohl herrührend von nicht in Zucker umgewandelten Pectinkörpern.

Dietzsch und andere Autoren geben den Normalphosphorsäure-Gehalt der Weissweine zu 0,1500—0,1800 *g* im Liter an. Aus unseren Analysen ergibt sich, dass selbst ein ganz bedeutend höherer Gehalt an Phosphorsäure noch nicht auf einen künstlichen Zusatz phosphorsaurer Salze schliessen lässt.

---

*) Neubauer, Anleitung zur Harnanalyse, 7. Aufl. S. 197.

In 100 *cc.*	Alkohol	Extract	Asche	Säure	Uran-Methode	Molybdän-Methode
					Phosphorsäure	
	Vol. %	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
1879. Weisswein von Schlettstadt.	7	2,6450	0,3600	0,7500	0,0700	0,07202
1879. Weisswein von Scharrachbergheim, Elsass. Trauben essbar, aber keine süss.	7	2,1620	0,1840	0,9500	0,0300	0,0313
1879. Weisswein von Oberbergheim, Elsass.		2,3700	0,2800		0,0350	0,0379
1879. Weisswein aus dem Willerthal, Elsass.	7	2,9110	0,3290	1,3000	0,0500	0,0498
1879. Lothringer Weisswein.	6½	2,1347	0,2027	0,9200	0,0385	0,0387
1879. Weisswein, Ober-Rhein, Elsass.	8	2,5040	0,2690	1,1800	0,0485	0,0490
1879. Weisswein von Wasselnheim, Elsass.	6½	2,4270	0,2100	1,0000	0,0450	
1879. Pfälzer Wein.		2,3278	0,1948	1,3000	0,0390	
1879. Rhein-Hessischer Wein.	7	2,5228	0,1978	1,2250	0,0450	
Mittelzahlen, welche bei der Analyse aus reifen Trauben bereiteter normaler Elsässer Weine erhalten wurden	9	1,9000	0,1900	0,7000	0,0180	

Der hohe Extractgehalt der aus unreifen Trauben bereiteten Weine scheint übrigens nicht unbekannt geblieben zu sein; denn nach von uns eingezogenen Erkundigungen werden die Trauben oft unreif den Winzern am Stocke abgekauft und sofort gekeltert. Ein derartiger Wein verträgt dann natürlich einen starken Wasserzusatz, ohne dass der Extract auf ein dem Analytiker verdächtiges, zu geringes Quantum herabsinkt.

Wir stellten uns nun die Frage, wo befinden sich die Mineralstoffe, welche in dem Safte unreifer Trauben in viel grösserer Quantität vorhanden waren, als in dem der reifen, zur Zeit der vollkommenen Reife?

Nach den bis jetzt von uns gemachten Untersuchungen ist es sehr wahrscheinlich, dass nur ein verhältnissmässig geringer Theil derselben aus dem Safte in die Samen übergeht, der weitaus grösste Theil aber in den Stamm zurückwandert. Da diese Erscheinung sowohl für den Winzer, als überhaupt für den Landmann von hoher Bedeutung ist. beabsichtigen wir, hierauf bezügliche Untersuchungen an Weintrauben und anderen Früchten fortzusetzen.

Ueber die Sicherheit der Berthelot-Fleurieu'schen Methode zur Bestimmung des Weinsteins und der Weinsäure.

Von

Dr. Carl Amthor.

Berthelot und Fleurieu*) verfuhren bekanntlich bei ihrer Methode zur Bestimmung des Weinsteins und der Weinsäure in Weinen folgendermassen:

a) Weinstein.

10 *cc* des Weines versetzt man mit 50 *cc* einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether, filtrirt nach 48 Stunden, wäscht mit einer Aether-Alkoholmischung nach und titrirt den gefällten Weinstein nach dem Auflösen in heissem Wasser unter Benutzung von Lackmus als Indicator mit einer Barytlösung, von welcher 1 *cc* 0,0020 *g* Weinstein entspricht.

b) Weinsäure.

Man misst 50 *cc* Wein ab und sättigt 10 *cc* davon mit Kalihydrat. Von den wieder vereinigten Flüssigkeiten misst man 10 *cc* ab und ver-

*) Compt. rend. **57**, 394. — Diese Zeitschrift **3**, 216.

führt nach dem Versetzen mit Aether-Alkohol wie oben. Der erhaltene, sogenannte Gesammtweinstein repräsentirt den Weinstein plus im Weine vorhandener, in Weinstein umgewandelter freier Weinsäure und müsste zum Titriren desselben natürlich eine entsprechend grössere Quantität Barytlösung verbraucht werden.

	cc Barytlösung vor Zusatz von Kali	*cc* Barytlösung nach Zusatz von Kali	Menge des Weinsteins pro Liter	Menge des Gesammtweinsteins pro Liter	ob gegypst oder nicht	
Narbonne	3,5	3,2	0,7	0,64	gegypst	
St. Georges Côte du Rhône	4,7	3,7	0,94	0,74	gegypst	Französische Rothweine.
Chateauneuf Avignon	5,8	5,8	1,16	1,16		Französische Rothweine.
Beaujolais Moulin-Vent	5,4	5,0	1,08	1,00		Französische Rothweine.
Roussillon doux	1,8	0,7	0,36	0.14		Französische Rothweine.
Burgunder Pommard	2,4	1.6	0.48	0,32		Französische Rothweine.
Burgunder Beaune	3,8	3,4	0,76	0,68		Französische Rothweine.
Roussillon Rivesaltes	3,2	2,1	0,64	0,42	gegypst	Französische Rothweine.
Weilerthaler	5,5	3,8	1,1	0,76		Elsässer Rothweine.
Marlenheimer	4,0	3,2	0,8	0,64		Elsässer Rothweine.
St. Bilter	3,0	1,5	0,60	0,30		Elsässer Rothweine.

Wenn nun schon von verschiedenen Seiten gewichtige Bedenken gegen die Zuverlässigkeit obiger Methode laut geworden sind, so haben mich meine Untersuchungen jetzt zu dem berechtigten Schluss geführt, dass die Berthelot-Fleurieu'sche Methode, wenigstens bei Rothweinen, durchaus unanwendbar ist. Nebenstehende Tabelle, welche Bestimmungen des Weinsteins und der Weinsäure in »elf« verschiedenen Rothweinen enthält, zeigt, dass bei sämmtlichen Weinen die Menge des erhaltenen Gesammtweinstein's geringer ist, als die des Weinstein's und folglich zum Titriren des ersteren weniger Normalbarytlösung verbraucht wurde, als zum Titriren des letzteren.

Betrachten wir zuerst die gegypsten Rothweine. Bei diesen lässt sich die Erscheinung, dass die Menge des erhaltenen Gesammtweinstein's geringer ist, als die des Weinstein's nicht unschwer erklären. Gegypste Weine enthalten saures schwefelsaures Kali (Pollacci)*); dieses wird schon bei der Bestimmung des Weinstein's durch die Alkohol-Aethermischung theilweise mitgefällt und als Weinstein titrirt. Wird nun zur Bestimmung der Weinsäure $^1/_5$ des Weines mit Kalihydrat neutralisirt**), so wird ein Theil des sauren schwefelsauren Kalis in neutrales schwefelsaures Kali übergeführt und letzteres wieder theilweise mitgefällt. Da der gefällte Weinstein statt des sauren jetzt neutrales schwefelsaures Kali enthält, wird hierdurch natürlich ein Minderverbrauch der Berthelot-Fleurieu'schen Normalbarytlösung bedingt.

Nun wurde, wie beigefügte Tabelle ausweist, diese Erscheinung von mir auch bei nicht gegypsten Rothweinen beobachtet. Ich schliesse daraus, dass die natürlich vorhandene Schwefelsäure in solchen Weinen als saures Salz vorhanden sein muss.

In allen durch Aether-Alkohol gefällten Weinsteinen und Gesammtweinsteinen waren ziemlich beträchtliche Mengen Schwefelsäure nachzuweisen.

Ich gedenke, obige Untersuchungen gelegentlich fortzusetzen und vorzüglich auch Versuche mit Weissweinen vorzunehmen.

Strassburg, den 31. August 1881.

Chemisches Laboratorium der Spital-Apotheke.

---

*) Rivista di viticoltura ed enologia 1878 II, 417 u. 457. — Vergl. auch diese Zeitschrift **19**, 102.

**) Es wurden dieselben Resultate erzielt, als ich den mit Kali neutralisirten Theil mit Essigsäure wieder stark ansäuerte.

Beiträge zur Weinanalyse.

Von

Dr. J. Nessler und Dr. M. Barth.

Wir lassen nachstehend eine tabellarische Zusammenstellung der von uns im Laufe der letzten zwei Jahre ermittelten Gehalte echter Weine an Extract und Säure folgen, welche als Belege für die in unserer früheren Abhandlung über Extractbestimmungen im Wein*) ausgesprochenen Anforderungen an die Zusammensetzung reiner Naturweine dienen sollen.

Die Weine sind in den Tabellen I bis III nach ihrem Säuregehalt, in der Tabelle IV nach Jahrgängen und innerhalb der einzelnen Jahrgänge wiederum nach ihrem Säuregehalt geordnet.

Nach diesen Tabellen beträgt der durchschnittliche Extractrest (Extractgehalt nach Abzug der Säure) eines Weissweines 12,8 $^0/_{00}$, der eines Rothweines 15,5 $^0/_{00}$.

In den Weinen: Tab. III A *), IV **) und IV ***), welche statt der angenommenen unteren Grenze für den Extractrest von 10 $^0/_{00}$ nur bezw. 9,4, 9,8 und 9,8 $^0/_{00}$ ergaben, wurde die nicht flüchtige Säure bestimmt.

Es enthielt davon *) 5 $^0/_{00}$, **) 4 $^0/_{00}$, ***) 7,6 $^0/_{00}$, also besitzen die Weine an flüchtiger Säure, als Weinsäure berechnet, bezw. 2,4, — 3 und 3 $^0/_{00}$; es würde somit auch hier die untere Grenze von 10 $^0/_{00}$ Extractrest erreicht werden, wenn der Gehalt der Weine an flüchtiger Säure etwas geringer wäre; da nun die geringsten von uns in Weinen gefundenen Mengen flüchtiger Säure zwischen 1 und 2 $^0/_{00}$ liegen, so gibt nach den bisherigen Erfahrungen bei einem Wein, welcher mehr als 11 $^0/_{00}$ Extractrest nach Abzug der nicht flüchtigen Säure besitzt, der Extractgehalt allein keine Veranlassung zur Beanstandung. Diejenigen Weine, welche 10 $^0/_{00}$ und mehr Extractrest abzüglich ihrer Gesammtsäure enthalten, genügen auch der Forderung von 11 $^0/_{00}$ Extractrest abzüglich der fixen Säure ohne weiteres, bei ihnen ist also die Bestimmung der letzteren nicht erforderlich. In den meisten Weinen wurde auch der Zuckergehalt bestimmt und in fast allen völlig ausgegohrenen Weinen, besonders aber in denjenigen, deren Extractrest in der Nähe der Grenze von 10 $^0/_{00}$ liegt, geringer gefunden als 1 $^0/_{00}$.

---

*) Diese Zeitschrift **21**, 43—63.

I. Heimath und Jahrgang unbekannt.

A. Weissweine.

No.	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure	No.	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure	No.	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure
1	21,0 ‰	10,5 ‰	10,5 ‰	8	17,9 ‰	6,8 ‰	11,1 ‰	14	18,3 ‰	6,0 ‰	12,3 ‰
2	22,7	8,8	13,9	9	19,0	6,5	12,5	15	16,6	6,0	10,6
3	21,3	8,3	13,0	10	21,4	6,0	15,4	16	17,5	5,7	11,8
4	23,7	8,0	15,7	11	20,7	6,0	14,7	17	16,4	5,6	10,8
5	19,6	8,0	11,6	12	19,8	6,0	13,8	18	17,5	5,4	12,1
6	18,3	7,8	10,5	13	18,8	6,0	12,8	19	16,2	5,3	10,9
7	21,0	7,5	13,5								

Durchschnittlicher Extractrest 12,5 ‰.

B. Rothweine.

No.	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure	No.	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure	No.	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure
1	25,5 ‰	8,2 ‰	17,3 ‰	9	21,5 ‰	5,8 ‰	15,7 ‰	17	18,2 ‰	5,3 ‰	12,9 ‰
2	30,5	7,0	23,5	10	20,5	5,8	14,7	18	22,1	5,2	16,9
3	20,2	6,4	13,8	11	18,4	5,8	12,6	19	18,1	5,2	12,9
4	30,6	6,0	24,6	12	24,5	5,6	18,9	20	22,6	5,1	17,5
5	22,0	6,0	16,0	13	20,3	5,6	14,7	21	19,5	5,0	14,5
6	23,0	5,9	17,1	14	24,1	5,5	18,6	22	18,5	5,0	13,5
7	27,8	5,8	22,0	15	21,3	5,5	15,8	23	17,7	5,0	12,7
8	24,7	5,8	18,9	16	21,5	5,3	16,2				

Durchschnittlicher Extractrest 16,6 ‰.

II. Jahrgang bekannt, Heimath unbekannt (weisse Weine).

No.	Jahrgang	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure
1	1879	24,9 ‰	11,0 ‰	13,9 ‰
2	„	21,1	9,2	11,9
3	„	23,4	8,2	15,2

Durchschnittlicher Extractrest 13,7 ‰.

III. Heimath bekannt, Jahrgang unbekannt.

A. Badische Weine.

a. Weissweine.

No.		Extract	Säure	Extractrest nach Abzug d. Säure	No.		Extract	Säure	Extractrest nach Abzug d. Säure
1		19,7 ‰	8,6 ‰	11.1 ‰	27	Markgrfl.	17,9 ‰	6.0 ‰	11.9 ‰
2		19,3	8,0	11,3	28		18,2	5,8	12,4
3	Markgrfl.	25,0	7,8	17,2	29		16,9	5,8	11,1
4	Kaiserstuhl	17,8	7,6	10,2	30	Markgrfl.	17,4	5,7	11,7
5		20,0	7,5	12,5	31		17,1	5,7	11,4
6		19,4	7,4	12,0	32		16,2	5,7	10,5
7		16,8	7,4	9,4 *)	33	Markgrfl.	18,6	5,6	13,0
8		21,0	7,2	13,8	34		18,2	5,6	12,6
9		17,7	7,0	10,7	35	Markgrfl.	17,1	5,6	11,5
10	Markgrfl.	19,2	6,9	12,3	36	desgl.	22,1	5,5	16,6
11		18,0	6,8	11,2	37		19,9	5,5	14,4
12	Markgrfl.	17,0	6,8	10,2	38	Markgrfl.	18,5	5,5	13,0
13	desgl.	18,7	6,7	12,0	39	desgl.	18,0	5,5	12,5
14	dssgl.	17,9	6,7	11,2	40		17,6	5,5	12,1
15	desgl.	17,1	6,7	10,4	41		16,7	5,5	11,2
16	desgl.	18,1	6,6	11,5	42		16,0	5,5	10,5
17	desgl.	17,5	6,6	10,9	43	Markgrfl.	17,7	5,4	12,3
18		17,1	6,6	10,5	44	desgl.	17,2	5,4	11,8
19	Markgrfl.	16,8	6,6	10,2	45		16,2	5,4	10,8
20	desgl.	18,2	6,5	11,7	46		16,7	5,2	11,5
21	desgl.	17,8	6,4	11,4	47		17,6	5,1	12,5
22	desgl.	16,4	6,3	10,1	48		17,2	5,0	12,2
23		17,5	6,2	11,3	49		17,1	5,0	12,1
24		17,4	6,2	11,2	50		16,8	5.0	11,8
25		17,0	6,2	10,8	51		16,2	5,0	11.2
26	Markgrfl.	18,1	6,1	12,0	52		19,4	4,8	14,6

Durchschnittlicher Extractrest 11,8 ‰.

b. Rothweine.

No.	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure
1	20,1 ‰	5,7 ‰	14,4 ‰
2	22,1	8,7	13,4

Durchschnittlicher Extractrest 13,9 ‰.

B. *Pfälzer Weine (weisse).*

No.	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure	No.	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure	No.	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure
1	23.0‰	12,2‰	10,8‰	15	24.1‰	7.0‰	17.1‰	29	18,3‰	6.2‰	12.1‰
2	22.5	9,2	13,3	16	18,6	7,0	11,6	30	19.4	6,0	13.4
3	19.8	9,2	10.6	17	20,8	6,8	14,0	31	18,3	6,0	12,3
4	21.7	8,6	13,1	18	18,7	6,8	11.9	32	18.6	5,8	12.8
5	23.6	8,5	15.1	19	17,8	6.8	11.0	33	17.9	5,8	12.1
6	20.1	8,0	12,1	20	20,9	6,7	14.2	34	18,4	5,6	12,8
7	19.5	8,0	11,5	21	20.4	6,6	13,8	35	19,6	5,5	14,1
8	19,0	8,0	11,0	22	18,4	6,6	11,8	36	17,5	5,3	12,2
9	21.2	7,7	13,5	23	18,6	6,5	12,1	37	19,1	5,2	13,9
10	20.6	7,7	12,9	24	17,2	6,5	10,7	38	17,6	5,1	12,5
11	25.4	7.6	17.8	25	20,7	6.4	14.3	39	16,8	5,1	11,7
12	18.3	7.5	10.8	26	19.1	6.4	12,7	40	18,7	5,0	13.7
13	18.0	7.5	10,5	27	20,9	6.2	14.7	41	17,0	5,0	12,0
14	24.8	7,2	17.6	28	18,5	6,2	12,3				

Durchschnittlicher Extractrest 12,9‰.

C. *Moselweine (weisse).*

No.	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure	No.	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure	No.	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure
1	24.0‰	9,5‰	14,5‰	6	18,5‰	6.9‰	11.6‰	11	20.0‰	6,5‰	13.5‰
2	19.4	7.9	11.5	7	21,3	6.8	14,5	12	19.5	6.2	13.3‰
3	20.0	7.2	12,8	8	22.8	6,7	16,1	13	20.9	6.0	14.9
4	18.6	7.2	11.4	9	20,0	6.7	13,3	14	18,7	6,0	12,7
5	20.0	7.0	13,0	10	19,1	6.6	12,5	15	19,9	5.5	14.4

Durchschnittlicher Extractrest 13,3‰.

D. *Verschiedene Weine.*

a. weisse. b. rothe.

No.	Heimath	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure	No.	Heimath	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure
1	Rheingauwein	22,0‰	5,8‰	16.2‰	1	franz. Rothw.	27.7‰	6.8‰	20.9‰
2	Rheinhessischer	19.8	6,3	13,5	2		24,7	6.2	18.5
3	Württemberger	17.1	5,8	11.3	3		25,0	5,8	19,2

Durchschnittlicher Extractrest 13,7‰. Durchschnittlicher Extractrest 19,5‰.

IV. Heimath und Jahrgang bekannt.

No.	Jahrgang	Heimath	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure
1	1752	Markgräfler	22,4 ‰	7,6 ‰	14,8 ‰
2	1822	Markgräfler	19,3	6,0	13,3
3	1874	Badischer	16,8	7,0	9,8 **)
4	„	„	17,7	6,2	11,5
5	„	„	17,4	6,2	11,2
6	„	„ (Markgrfl.)	18,6	6,0	12,6
7	„	„	18,2	6,0	12,2
8	„	„ (Markgrfl.)	18,6	5,5	13,1
9	„	„ „	16,9	5,1	11,8
		Durchschnittlicher Extractrest 11,7 ‰.			
10	1876	Badischer	17,7	6,4	11,3
11	„	Elsässer	18,7	5,3	13,4
12	„	Pfälzer	19,3	7,0	12,3
13	„	Württemberger	16,2	5,5	10,7
		Durchschnittlicher Extractrest 11,9 ‰.			
14	1877	Pfälzer	24,2	11,8	12,4
15	„	„	22,8	10,6	12,2
16	„	„	20,7	8,6	12,1
17	„	Württemberger	20,4	7,8	12,6
18	„	Badischer Markgräfler	21,3	5,8	15,5
19	„	„ „	21,1	5,6	15,5
		Durchschnittlicher Extractrest 13,4 ‰.			
20	1878	Pfälzer	18,7	7,4	11,3
21	„	„	26,0	7,2	18,8
22	„	„	18,5	6,5	12,0
23	„	Elsässer	18,9	5,6	13,3
		Durchschnittlicher Extractrest 13,8 ‰.			
24	1879	Badischer	19,8	9,3	10,5
25	„	„ weisser Bodenseewein	20,7	10,5	10,2
26	„	Rheinhessischer	28,8	16,0	12,8
27	„	„	25,9	13,7	12,2
28	„	„	26,6	12,0	14,6
29	„	Pfälzer	31,9	16,0	15,9
30	„	„	29,3	15,0	14,3
31	„	„	29,0	14,8	14,2
32	„	„	23,6	13,2	10,4
33	„	„	26,0	13,5	12,5
34	„	„	24,8	12,6	12,2

No.	Jahrgang	Heimath	Extract	Säure	Extractrest nach Abzug der Säure
35	1879	Pfälzer	24,9 ‰	12,2 ‰	12,7 ‰
36	„	„	23,8	12,0	11,8
37	„	„	23,1	11,8	11,3
38	„	„	22,3	11,4	10,9
39	„	„	24,0	10,8	13,2
40	„	„	20,9	9,0	11,9
		Durchschnittlicher Extractrest 12,4 ‰.			
41	„	Rother badischer Bodenseewein	21,0	8,3	12,7
42	„	„	22,7	8,4	14,3
43	„	„	23,9	10,4	13,5
		Durchschnittlicher Extractrest 13,5 ‰.			
44	1880	Pfälzer	17,6	7,1	10,5
45	„	Württemberger	17,2	6,6	10,6
46	„	Badischer	17,4	5,3	12,1
47	„	„	17,3	5,3	12,0
48	„	„ weisser Bodenseewein	19,1	8,9	10,2
49	„	Italiener, weiss	17,3	5,1	12,2
		Durchschnittlicher Extractrest 11,3 ‰			
50	„	Rother badischer Bodenseewein	24,8	9,8	15,0
51	„	„	21,0	8,3	12,7
		Durchschnittlicher Extractrest 13,8 ‰.			
52	1881	Badischer Weisswein	22,4	11,2	11,2
53	„	„ „ v. Kaiserstuhl	21,0	11,0	10,0
54	„	„ „ „ „	20,4	10,6	9,8 ***)
55	„	„ „ Markgräfler	21,9	10,0	11,9
56	„	„ „ „	21,4	8,9	12,5
57	„	„ „ „	20,9	8,7	12,2
58	„	„ „ „	20,2	8,7	11,5
59	„	„ „ „	20,2	8,4	11,8
60	„	„ „ „	20,3	7,3	13,0
61	„	Pfälzer Weisswein	20,8	9,6	11,2
62	„	Moselwein	20,6	8,6	12,0
		Durchschnittlicher Extractrest 11,5 ‰.			
63	„	Badischer Rothwein	28,8	11,5	17,3
64	„	„ „	22,4	10,0	12,4
65	„	„ „	21,8	9,0	12,8
66	„	„ „	21,5	8,8	12,7
67	„	„ „	29,3	8,5	20,8
68	„	„ „	25,8	7,9	17,9
		Durchschnittlicher Extractrest 15,6 ‰.			

Ueber die Alkalität des einfach chromsauren Kalis und den eigentlichen Farbstoff des Lackmus.

Von

M. Richter.

Das einfach chromsaure Kali besitzt die Eigenthümlichkeit, in gelöstem Zustande auf die Farbstoffe Curcuma wie Lackmus alkalisch zu reagiren. Diese Thatsache ist um so auffälliger, da dasselbe ein gut krystallisirbares, neutrales Salz bildet, und sein übriges Verhalten mit der Alkalität nicht in Einklang zu bringen ist.

Von verschiedenen Seiten beleuchtet, kann man die Alkalität auf dreierlei Art erklären.

Die Alkalität ist

1) als mechanische Beimengung zu betrachten, von der Darstellung herrührend,
2) eine Eigenthümlichkeit, die chemischen Charakter trägt und zum Bestehen der Verbindung Bedingung ist,
3) der oxydirenden Kraft der Chromsäure zuzuschreiben.

Von diesen drei Anschauungen ist die dritte vom Verfasser, gestützt auf sehr einfache Versuche, bewiesen worden. Die erste hat sich durch folgenden Versuch als haltlos erwiesen. Reines, einfach chromsaures Kali wurde in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, sechsmal; ein etwaiger Aetzkali-Gehalt hätte auf diese Weise entfernt werden müssen, da Aetzkali in Alkohol löslich ist.

Das Salz reagirte nach wie vor gleich stark alkalisch.

Es ist somit nur der Chromsäure als Oxydationsmittel die Alkalität zuzuschreiben.

Zur Untersuchung wurden Lackmus, Curcuma und Phenolphtaleïn neben einander verwendet. Die Lösung des Salzes gab mit der rothen Farbe des Lackmus eine grüne Mischfarbe, mit rothem Lackmuspapier eine blaugrüne, Curcumatinctur wie -Papier wurden dauernd dunkelrothbraun gefärbt. Phenolphtaleïnlösung wie -Papier blieben jedoch völlig unverändert. Wurde dagegen eine Spur Alkali zum einfach chromsauren Kali hinzugefügt, so trat augenblicklich die bekannte intensive Rothfärbung des Phenolphtaleïns ein. Dasselbe ist überhaupt den anderen Farbstoffen als Indicator entschieden vorzuziehen.

Hiermit ist der Beweis erbracht, dass das einfach chromsaure Kali nicht ursprünglich gleich alkalisch reagirt, denn in diesem Falle müsste

auch das Phenolphtaleïn die Reaction anzeigen, sondern dass der Einfluss der Chromsäure auf den Farbstoff erst die Alkalität hervorruft. Der Verfasser stellt hier zwei Ansichten auf, welche jedoch beide noch sehr gewagt erscheinen, da erst weitere Untersuchungen ein positives Resultat ergeben müssen.

1) Die Chromsäure oxydirt die Farbstoffe zu gefärbten Verbindungen.

2) Bei der Oxydation der Farbstoffe wird das Salz zerlegt, es tritt Aetzkali auf, welches auf die Farbstoffe einwirkt.

Der ersten Ansicht ist wohl der Vorzug zu geben, wenn man die Einwirkung des Salzes auf Lackmus in's Auge fasst. Wird rothes Lackmuspapier mit einer Lösung des Salzes betupft, so wird es an den Rändern grün. Das heisst nichts anderes, als die Chromsäure oxydirt den rothen Farbstoff zu einem blauen, der mit der gelben Farbe des überschüssigen Salzes eine grüne bildet. Der blaue Farbstoff des Lackmus ist somit ein Oxydationsproduct des rothen und ist der rothe daher als der eigentliche Farbstoff anzusehen. Ein anderer Beweis, dass der blaue Farbstoff ein sich vom rothen ableitender Körper sein muss, ist schon bekannt. Wird blaue Lackmuslösung in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, so verliert die Flüssigkeit ihre blaue Farbe und bekommt einen Stich in's Rothe. Wird sie hierauf auf einen Teller gegossen, so dass die Luft überall Zutritt hat, so stellt sich nach kurzer Zeit die blaue Farbe wieder ein. Die Luft wirkt hier unzweifelhaft oxydirend, nur langsamer und weniger energisch, als die Chromsäure.

Laboratorium von Dr. P. Jeserich, Berlin.

Neue titrimetrische Bestimmung des zweifach chromsauren Kalis und Verwendung desselben als Titersubstanz für Aetzalkalien.

Von

M. Richter.

Fasst man die gesammten Betrachtungen des vorigen Artikels zusammen, so ergibt sich eine höchst einfache titrimetrische Bestimmung der Chromsäure im zweifach chromsauren Kali, welche nach angestellten Versuchen nicht allein vom technischen, sondern auch vom wissenschaftlichen Standpunkte aus genau ist. Zweifach chromsaures Kali ist ein

saures Salz und geht daher unter Aufnahme von Aetzkali in zwei Molecüle einfach chromsaures Kali über:

$$K_2 Cr_2 O_7 + K_2 O = 2 K_2 Cr O_4$$

Der Vorgang ist derselbe wie bei anderen sauren Salzen, dem zweifach weinsauren Kali, zweifach oxalsauren Kali etc.

Um so mehr muss man aus diesem Grunde der Verwunderung Raum geben, dass das zweifach chromsaure Kali nicht gleich anderen sauren Salzen mit in den Kreis der Acidimetrie hineingezogen wurde. Die hierüber gewiss angestellten Versuche haben wohl wegen mangelnden Indicators und wegen der scheinbaren Alkalität des einfach chromsauren Kalis, welches entsteht, zu keinem Resultat geführt.

Die Methode ist in kurzer Zeit ausführbar und der Endpunkt der Reaction scharf zu erkennen.

Das zur Untersuchung bestimmte zweifach chromsaure Kali wird in Wasser gelöst und mit nur sehr wenig Phenolphtaleïn versetzt, welches sich, da es in Alkohol gelöst ist, ausscheidet. Grössere Mengen des Phenolphtaleïns sind zu vermeiden, da hierdurch die Endreaction verlangsamt wird.

Beim Titriren muss man sich einer Kalilauge bedienen, die mit Schwefelsäure eingestellt und deren Wirksamkeit gegen kohlensaures Natron gleichfalls mit Phenolphtaleïn festgestellt ist, denn die Lackmusfarbe ist nicht so empfindlich und scharf zu erkennen, wie die Färbung des Phenolphtaleïns. Um daher genaue Resultate zu erhalten, muss man Schwefelsäure wie Kalilauge mit Phenolphtaleïn einstellen.

Beim Eintritt des Kalis in die Lösung des zweifach chromsauren Kalis geht zunächst die gelbrothe Farbe desselben in die gelbe des einfach chromsauren Kalis über und dann tritt, ähnlich wie beim Titriren des Chlors mit Silberlösung, bei jedem Tropfen des Kalis eine Rothfärbung an der Einfallstelle auf, die jedoch nach leichtem Schütteln wieder verschwindet. Am Schluss der Reaction bleibt die rothe Farbe noch einige mal längere Zeit stehen. Man darf sich hierdurch nicht täuschen lassen und die Titration als beendet betrachten, denn diese Erscheinung beruht auf der Suspendirung des Phenolphtaleïns in der Flüssigkeit. Mit einer schwach gelbrothen Färbung hört man auf und bedient sich zum Vergleich einer Lösung des einfach chromsauren Kalis von gleicher Concentration (1 *g* $K_2 Cr O_4$ in 150—200 *g* Wasser). Der Uebergang aus der sattgelben in die rothgelbe Farbe ist sehr scharf, namentlich beim Vergleich mit der Probelösung, zu erkennen.

Die angewandte Kalilauge enthielt im Liter

I. 0,801 *g* $K_2\Theta$ II. 0,420 *g* $K_2\Theta$

$K_2\Theta$. 3,1383 = $K_2Cr_2\Theta_7$.

Ausgführte Versuche.

Gewogene Menge $K_2Cr_2\Theta_7$	Gefundene Menge $K_2Cr_2\Theta_7$	$K_2\Theta$ *cc*		Differenz *g*	Proc.
1) 0,5 *g*	0,5002 *g*	19,9	I. = 0,801 $K_2\Theta$ im Liter	+ 0,0002	100,04
2) 0.5 »	0,5015 »	19,95		+ 0,0015	100,3
3) 0,5 »	0,5002 »	19,9		+ 0,0002	100,04
4) 0,5 »	0,499 »	19,85		— 0,001	99,8
5) 0,5 »	0,5009 »	38	II. = 0,420 $K_2\Theta$ im Liter	+ 0,0009	100,18
6) 0,8 »	0,7988 »	60,6		— 0,0012	99,85
7) 1 »	0,9991 «	75,8		— 0,0009	99,91
8) 1 »	1,0017 »	76		+ 0,0017	100,17

Mit Hülfe dieser Chromsäurebestimmung in zweifach chromsauren Alkalien und der in einfach chromsauren mittelst salpetersauren Silbers und Zurücktitriren mit Chlornatrium vom Verfasser*) ist man nun auch im Stande, zweifach und einfach chromsaures Kali neben einander quantitativ titrimetrisch zu bestimmen. Die gewöhnlichen Verunreinigungen, wie Schwefelsäure und auch Chlor, gebunden an Kali, sind ohne Einfluss.

0,8632 *g* $K_2Cr_2\Theta_7$ und 0,948 *g* $K_2Cr\Theta_4$, welches 1,90 % schwefelsaures Kali enthielt, wurden zusammen gelöst. In einer Probe wurde mit Kali das zweifach chromsaure Kali bestimmt, in einer anderen mit Kali und Phenolphtaleïn zunächst das zweifach chromsaure Kali in einfach chromsaures übergeführt und dann die Gesammtmenge der Chromsäure mit Silber und Zurücktitriren des Ueberschusses mit Chlornatrium bestimmt.

Gewogene Mengen.	Gefundene Mengen.
0,8632 *g* $K_2Cr_2\Theta_7$	0,8623 *g* $K_2Cr_2\Theta_7$
0,930 « $K_2Cr\Theta_4$	0,928 « $K_2Cr\Theta_4$
0,018 « $K_2S\Theta_4$	0,0209 « $K_2S\Theta_4$ (Differenz).

Aus diesen Resultaten ersieht man, dass die Anforderungen, welche die Technik an eine Methode stellt, bei weitem überschritten und auch die guten gewichts-analytischen Methoden für die Bestimmung der Chromsäure in den chromsauren Alkalisalzen in den Hintergrund gedrängt werden.

*) Chem. Ztg. **5**, 851. Vergleiche auch Abtheilung II. des Berichtes in diesem Hefte.

Aus diesem Grunde empfiehlt der Verfasser auch diese Methode durch Umkehrung nutzbar zu machen und das zweifach chromsaure Kali als Titersubstanz für Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak in Anwendung zu bringen. Es entstehen in diesem Falle dann neben einander das Kalium- und Natriumchromat oder Kalium- und Ammoniumchromat. Es sind in neuester Zeit wieder verschiedene Salze, wie das zweifach weinsaure Kali als Titersubstanz vorgeschlagen, aber wegen ihrer schwer zu erzielenden Reinheit und ihres Wassergehaltes verworfen worden. Von diesem Vorwurf ist das zweifach chromsaure Kali befreit, da es in vorzüglich reinem und wasserfreiem Zustande erhalten werden kann, auch bewahrt seine Lösung Jahre hindurch ihre Haltbarkeit.

Wählt man das günstigste und schlechteste der Resultate, 1) und 2) der Versuche, so ergeben sich für die Kalilauge folgende Titer;

No. 1 0,00801 *g* $K_2\Theta$ in 1 *cc* der Lauge.

No. 2 0,00803 *g* $K_2\Theta$.

Mit Schwefelsäure eingestellt: 0,00801 und 0,00802 *g* $K_2\Theta$.

Laboratorium von Dr. P. Jeserich, Berlin.

Verfahren zur Abscheidung kleiner Mengen Nickel bei Anwesenheit von Kobalt.*)

Von

Dr. A. Jorissen,

Assistent an der Universität Lüttich.

Bekanntlich ist die Einwirkung der Reductionsmittel auf Nickeloxydhydrat eine viel heftigere als auf Kobaltoxydhydrat, und es gründen sich hierauf verschiedene Methoden zur Trennung und Bestimmung von Nickel und Kobalt. Dieser Unterschied in der Beständigkeit zeigt sich besonders dem Cyankalium gegenüber, welches mit Vortheil zur Abscheidung kleiner Mengen Nickel bei Anwesenheit von Kobalt verwandt werden kann. Während in der That schon wenige Tropfen Cyankaliumlösung hinreichen, um in der Kälte eine ziemlich beträchtliche Menge von Nickeloxydhydrat zu reduciren und zu lösen, wird eine ganz geringe Menge Kobaltoxydhydrat von einem grossen Ueberschuss des genannten

*) In französischer Sprache eingesandt; in's Deutsche übersetzt von der Redaction.

Reagens kaum verändert. Um sich davon zu überzeugen braucht man nur ziemlich verdünnte, kaum mehr gefärbt erscheinende Lösungen von Nickelchlorür und von Kobaltchlorür mit Natronlauge und dann mit einigen Tropfen Bromwasser zu versetzen, um einerseits einen Niederschlag von Nickeloxydhydrat andererseits einen solchen von Kobaltoxydhydrat zu erhalten. Während nun zwei bis drei Tropfen Cyankaliumlösung das Nickeloxydhydrat reduciren und zu einer klaren Flüssigkeit lösen, vermag selbst ein Ueberschuss von Cyankalium das Kobaltoxydhydrat nicht zu zersetzen, letzteres bleibt vielmehr in Gestalt schwarzer Flocken in der Flüssigkeit suspendirt.

Dieser Unterschied in der Einwirkung des Cyankaliums auf die beiden Oxydhydrate lässt sich zur Abscheidung und Nachweisung des Nickels neben viel Kobalt benutzen.

Zu diesem Zwecke empfiehlt es sich folgendermaassen zu verfahren. Man fällt die beiden Oxydhydrate durch auf einander folgende Anwendung von Natronlauge und von einer genügenden Menge Brom um alles Nickel und Kobalt sicher in Oxydhydrate zu verwandeln. Man fügt nun, ohne dass es nöthig wäre vorher zu filtriren, ein bis zwei Cubikcentimeter Cyankaliumlösung zu und schüttelt stark in der Kälte. Man filtrirt und verdampft das Filtrat nach Zusatz von Königswasser zur Trockne. Nimmt man den Abdampfungsrückstand mit Wasser auf, so erhält man eine Lösung von Nickelchlorür, welche die verschiedenen für Nickel charakteristischen Reactionen sehr schön liefert. Ganz besonders empfiehlt sich die auf einander folgende Anwendung von Ammoniak und von Schwefelammonium, welche bekanntlich im vorliegenden Falle eine stark braun gefärbte Flüssigkeit liefert; aber man kann sich auch zur Nachweisung des Nickels derselben Reaction bedienen, welche zu seiner Trennung vom Kobalt benutzt wurde. Zu diesem Zwecke behandelt man erst mit Natronlauge, dann mit Brom. Hat sich der schwarze Niederschlag gebildet, so fügt man zwei bis drei Tropfen Cyankaliumlösung zu. Der Niederschlag verschwindet sehr rasch in der Kälte und man erhält eine klare Lösung.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass wenn man ein Gemenge von sehr viel Nickel mit wenig Kobalt in angegebener Weise behandelt, letzteres ebenfalls in Lösung geht.

Dieses eigenthümliche Verhalten muss dem Vorhandensein eines Ueberschusses von Nickel zugeschrieben werden.

Unterwirft man nämlich dem beschriebenen Verfahren zwei Lösungen von gleichem Kobaltgehalt, von denen jedoch die eine ausserdem noch die zehnfache Menge ihres Kobaltgehaltes an Nickel enthält, und setzt man in beiden Fällen die gleiche Anzahl von Cubikcentimetern Cyankaliumlösung zu, so beobachtet man, dass die Nickel und Kobalt enthaltende Flüssigkeit sich fast vollständig entfärbt, während die andere noch schwarze Flocken suspendirt enthält.

Die beiden folgenden Versuche zeigen, dass es bei Verwendung einer kleinen Menge von Cyankalium stets leicht gelingt eine Menge von Nickel abzuscheiden, welche zur Erkennung ausreicht.

1. Etwa 1 *g* ausgewaschenen Nickeloxydhydrates wurde in 6 *cc* Wasser suspendirt, dann fügte man zu der Mischung einen Tropfen Cyankaliumlösung und schüttelte stark. Das Filtrat enthielt genug Nickel um dasselbe in der oben beschriebenen Art nachweisen zu können.

2. Ein Gramm nickelhaltiges Kobaltoxydhydrat (erhalten durch Behandlung von Kobaltchlorür des Handels mit Natronlauge und Brom) wurde in 6 *cc* Wasser suspendirt und dann mit drei Tropfen Cyankaliumlösung geschüttelt. Im Filtrate konnte Nickel ohne Schwierigkeit nachgewiesen werden.

Neues Reagens auf salpetrige Säure.*)

Von

Dr. A. Jorissen.

Assistent an der Universität Lüttich.

Lässt man salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung von Rosanilin oder Fuchsin einwirken, so färbt sich nach Max Vogel**) die Flüssigkeit anfangs prächtig violett, dann schön blau; das Blau geht später in Dunkelgrün, dann in Gelbgrün über und schliesslich nimmt die Lösung eine rothgelbe Farbe an.

Obgleich andere Chemiker, welche sich mit der Erforschung der Constitution des Rosanilins beschäftigten, ähnliche Beobachtungen gemacht haben wie Vogel, so finde ich doch nirgends eine Andeutung darüber.

*) In französischer Sprache eingesandt; in's Deutsche übersetzt von der Redaction.

) Journ. f. prakt. Chemie **94, 457.

dass man daran gedacht habe diese schöne Reaction zum Nachweis der salpetrigen Säure zu benutzen. Das Fuchsin lässt sich aber zur Erkennung geringer Mengen von salpetriger Säure anwenden, doch ist es empfehlenswerth sich einer Auflösung desselben in Eisessig statt der alkoholischen Lösung zu bedienen.

Löst man 0,01 *g* Fuchsin in 100 *cc* Eisessig, bringt man 2 *cc* dieser Lösung in ein kleines Porzellanschälchen und fügt man eine Spur festes salpetrigsaures Kali zu, so beobachtet man bald die von Vogel angegebenen Farbenerscheinungen. Die Flüssigkeit wird violett, dann blau, dann grün und schliesslich gelb. Die Nitrate sind ohne Einwirkung auf das Reagens. Setzt man zu dem angegebenen Reagens freie Mineralsäuren, so nimmt das Gemenge bekanntlich auch schliesslich eine gelbe Färbung an, aber diese rührt von der Bildung eines dreifach sauren Rosanilinsalzes her und durch Wasserzusatz kann die charakteristische rothe Farbe des Fuchsins wieder hervorgerufen werden. Mir wenigstens scheint diese Erklärung die wahrscheinlichste.

Ist die Farbenänderung durch salpetrige Säure bewirkt worden, so tritt auf Wasserzusatz die ursprüngliche Fuchsinfarbe nicht wieder hervor. sondern die Flüssigkeit bleibt nach wie vor gelb.

Handelt es sich um den Nachweis eines salpetrigsauren Salzes in einer Flüssigkeit, so wird dieselbe stark concentrirt oder besser zur Trockne verdampft. Nach dem Abkühlen fügt man eine geeignete Menge des Reagens zu; bei Anwesenheit eines Nitrites treten dann die beschriebenen charakteristischen Farbenerscheinungen auf. Das Eindampfen zur Trockne hat den Zweck, die Empfindlichkeit der Reaction zu steigern. Die Reaction gelingt nämlich um so besser, je concentrirter die angewandte Essigsäure ist.

Will man auf sehr geringe Spuren salpetrigsaurer Salze prüfen, so kann man natürlich die Menge des in dem Eisessig gelösten Fuchsins entsprechend verringern, indem man z. B. einen Cubikcentimeter der oben erwähnten Lösung mit 9 *cc* Eisessig versetzt.

Der folgende Versuch zeigt, dass man sich des neuen Reagens auch zum Nachweis der salpetrigen Säure in natürlichen Gewässern bei der von R. Fresenius angegebenen Methode der Destillation mit Essigsäure*) bedienen kann.

---

*) Diese Zeitschrift **12**, 427 und **15**, 230.

1 *cc* einer Lösung von 0,5 *g* salpetrigsauren Kalis. in 1 Liter Wasser wurde zu 100 *cc* Wasser gefügt. Diese Flüssigkeit, welche also 0,0005 *g* des Nitrits enthielt, wurde mit Essigsäure versetzt und in eine kleine Retorte gebracht, welche mit einer Vorlage verbunden war, in der sich eine Mischung von 9 *cc* Eisessig und 1 *cc* des oben genannten Reagens (eine Lösung von 0,01 *g* Fuchsin in 100 *cc* Eisessig) befand. Einige Tropfen des Destillates genügten, um in der Vorlage den beschriebenen Farbenwechsel hervorzubringen.

Kaliumpermanganat und Chromsäure als Absorptionsmittel für Stickoxyd.

Von

Dr. C. Böhmer.

Zur Zeit mit der Bestimmung der Eiweissstoffe und nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen in Gemüsearten beschäftigt, bin ich auch der Frage näher getreten, ob nicht die von R. Sachsse und W. Kormann*) angegebene Methode zur Bestimmung der Amidosäuren einer Vereinfachung fähig ist. Die Methode basirt bekanntlich auf der Umsetzung der salpetrigen Säure mit Monamiden und führt bei den aromatischen Verbindungen zur Classe der Diazokörper. In wässeriger Lösung, und bei den Fettkörpern überhaupt, liefert das aus dem Amid entbundene Stickgas ein Maass für die Menge der Amidosubstanz. Zur Absorption des aus der salpetrigen Säure sich entwickelnden Stickoxyds benutzte man bisher Eisenvitriollösung**) oder man bediente sich zu seiner Entfernung des noch viel weniger handlichen Sauerstoffs. Abgesehen von anderen Mängeln braucht man aber von ersterer für einen einzigen Versuch ungewöhnlich grosse Portionen. Kern***) gibt an, dass er nach einem schon etwas abgeänderten Verfahren »nur« ein Liter gesättigter Lösung bedürfe. Von dem Sauerstoff ist bekannt, wie ausserordentlich schwer er chemisch rein, besonders frei von Stickstoff, zu erhalten ist, noch schwie-

*) Diese Zeitschrift **14**, 380.

**) Aus No. 48 des Jahrgangs 1881 der Chemiker-Zeitung S. 916 geht hervor, dass G. Lunge Kaliumpermanganat bereits zu gleichem Zwecke bei der Analyse der Kammergase benutzt.

***) Versuchs-Stationen **24**, 367.

riger dürfte er über Wasser, wie es Brumme*) verlangt, auf längere Dauer frei von fremden Gasen aufzubewahren sein. Die von Emmerling**) angegebene Modification beseitigt die für die Eisenvitriollösung geltenden Mängel nur theilweise, erfordert aber einen ziemlich complicirten Apparat und die Anwendung einer Quecksilberluftpumpe.

Es war nun vorauszusehen, dass kräftige Oxydationsmittel $N\Theta$ in $N_2\Theta_5$ überführen und somit absorbiren würden. Mehrere Versuche mit Kaliumpermanganat und Chromsäure zeigten auch sofort den gewünschten Erfolg. Eine Lösung, welche durch Anrühren eines geringen Ueberschusses von Kaliumpermanganat mit Wasser und Abgiessen bereitet worden war, also in 100 *cc* nur einige Gramme dieses Salzes enthielt, zeigte dasselbe Absorptionsvermögen, wie ein gleiches Volumen einer gesättigten Eisenvitriollösung. Ich habe versucht, die Absorptionsfähigkeit dieser Lösungen nach Hempel — siehe hierüber dessen »Neue Methoden zur Analyse der Gase« — zu bestimmen und dieselbe für beide ungefähr gleich 2 gefunden. Die Wirkungsfähigkeit des übermangansauren Kalis in saurer und alkalischer Lösung gibt demselben aber zuweilen grossen Vorzug vor dem schwefelsauren Eisenoxydul. In alkalischer Lösung kann man nämlich diese Flüssigkeit zugleich, wie in dem oben genannten Fall, zur Beseitigung der Kohlensäure benutzen. Das Reductionsproduct fällt in Gestalt eines feinen, braunschwarzen Pulvers aus und wirkt in keiner Weise störend. Die Absorption geht ausserdem, da sie auf einer Oxydation beruht, viel sicherer und auch schneller von statten, und nach der Färbung der Lösung kann man beurtheilen, wie weit dieselbe noch für einen zweiten Versuch tauglich ist. Eine Erwärmung, welche die Wirkung der Eisenvitriollösung verzögert, wirkt bei Anwendung des übermangansauren Kalis, sowie der Chromsäure gerade fördernd, und man kann mit Benutzung dieser Absorptionsmittel an einem Tage mehrere Dutzend Amidbestimmungen nach dem Sachsse-Kormann'schen Princip ausführen. Folgende Analysen mögen als Beleg für die Brauchbarkeit der alkalischen übermangansauren Kalilösung dienen.

0,2 *g* Asparaginsäure, dargestellt durch Kochen von Asparagin mit Salzsäure, gaben über Wasser gemessen:

1) 31,8 *cc* N bei 16° C. und 763,6 *mm* B. entsprechend 0,2000 *g* Asparaginsäure.

*) Sachsse, die Chemie und Physiologie der Farbstoffe etc., 1877, S. 259

) Versuchs-Stationen **24, 121.

2) 33,0 *cc* N bei 18,6° C. und 765,3 *mm* B. entsprechend 0,2043 *g* Asparaginsäure.
3) 32,3 *cc* N bei 18,2° C. und 764,5 *mm* B. entsprechend 0,2002 *g* Asparaginsäure.

Will man mit Stickoxyd nicht zugleich Kohlensäure entfernen, so leistet Chromsäure noch viel bessere Dienste. Eine Lösung, welche 50 *g* in 100 *cc* verdünnter Salpetersäure enthält — dieselben lösen sich im Moment des Eintragens — hat ungefähr die Absorptionsfähigkeit von 18 *cc*, d. h. also: 1 *cc* vermag 18 *cc* NΘ mit vierfacher Sicherheit und mit einer Geschwindigkeit von mindestens mehreren Cubikcentimetern pro Minute zu absorbiren; 100 *cc* führen daher in Wirklichkeit mehr denn 7200 *cc* NΘ in Salpetersäure über. Eine wässerige Lösung besitzt natürlich infolge der Bildung von chromsaurem Chromoxyd bei weitem nicht dieses kräftige und anhaltende Oxydationsvermögen. Das frisch bereitete Reagens von obiger Concentration absorbirt das Stickoxyd im Moment der Berührung. Eine genaue Beschreibung meines Verfahrens der Amidbestimmung nach Sachsse-Kormann's Princip werde ich binnen Kurzem veröffentlichen.

Versuchsstation Münster, im December 1881.

Zwei neue Methoden zur Entdeckung des Cadmiums in Gegenwart von Kupfer beim systematischen Gange der qualitativen Analyse.

Von

Anton Orlowski,

Magister der Pharmacie, Assistent der Chemie am Institut für Landwirthschaft und Forstwissenschaft in Nowo-Alexandria.

Die zwei neuen Methoden zur Entdeckung des Cadmiums neben Kupfer beruhen auf der Eigenschaft des Schwefels, das Kupfer aus Lösungen seiner Oxydsalze bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Zinnchlorür vollständig niederzuschlagen und auf dem Verhalten des Natriumhyposulfits zu Kupfersalzlösungen.

Erste Methode. Die nach Entfernung des Wismuthoxydhydrates erhaltene blaue Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Zinnchlorürlösung versetzt bis zur Entfärbung, dann fügt man Schwefelmilch zu und erhitzt zum Kochen. Alles Kupfer wird hierdurch in Form

eines schwarzen Niederschlages von Kupfersulfür abgeschieden. Filtrirt man ab und versetzt mit Ammon, so fällt das Zinn in Form von Zinnoxydulhydrat resp. Zinnoxydhydrat aus, während das anfangs ebenfalls ausgefällte Cadmiumoxydhydrat von dem Ueberschuss des Ammons gelöst wird. Man filtrirt neuerdings und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium. Ein gelber Niederschlag zeigt das Cadmium an.

Zweite Methode. Die blaue, vom Wismuthoxydhydrat abfiltrirte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, mit unterschwefligsaurem Natron versetzt und so lange gekocht, bis der anfangs gelbe Niederschlag durch Gelbroth in Dunkelbraun übergeht, aber nicht schwarz wird, und die Auflösung farblos und ganz durchsichtig geworden ist.

Wenn Cadmium zugegen ist, erhält man in dem mit Ammon neutralisirten Filtrat durch Schwefelammonium den charakteristischen gelben Niederschlag von Schwefelcadmium.

Die zweite Methode ist einfacher als die erste und dürfte sich deshalb für die praktische Anwendung am meisten empfehlen.

Nachschrift. Der vorstehende kleine Artikel war schon vor einiger Zeit niedergeschrieben. Ehe ich ihn zum Druck gab, sah ich, dass G. Vortmann*) das von mir in der zweiten Methode benutzte Verhalten des unterschwefligsauren Natrons zu Kupfersalzlösungen ebenfalls zur Trennung von Kupfer und Cadmium empfohlen hat.

Methode zur Entdeckung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd und anderen Metalloxyden.

Von

Anton Orlowski,

Magister der Pharmacie, Assistent der Chemie am Institut für Landwirthschaft und Forstwissenschaft in Nowo-Alexandria.

Es fehlte bisher an einem geeigneten Reagens, um die Anwesenheit von Kupferoxydul, besonders neben Kupferoxyd und anderen Metalloxyden, mit Sicherheit festzustellen. In Folge meiner Untersuchungen über die chemische Energie des Schwefels und des Selens gegenüber den Metallen**) gelang es mir, in dem Schwefel ein für den genannten Zweck geeignetes Reagens zu finden.

*) Diese Zeitschrift **20**, 416.

**) Journ. d. russischen chem.-phys. Gesellschaft 1881.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, eine kleine Menge reiner Schwefelmilch zugesetzt und zum Kochen erhitzt. Ein dann erfolgender Uebergang der blassgelben Farbe des Schwefels in Schwarz zeigt die Gegenwart von Kupferoxydul in der Lösung an.

Handelt es sich um Erkennung von Kupferoxydul in Flüssigkeiten, welche sich beim Kochen verändern, so wirft man in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung ein Stück Schwefel und lässt 10—12 Stunden lang ruhig stehen. Bei Anwesenheit von viel Kupferoxydul wird der Schwefel auf der ganzen Oberfläche schwarz; bei sehr kleinen Quantitäten wird er nur auf den Seiten dunkelbraun oder bedeckt sich mit schwarzen Flecken.

Notizen zur Phosphorsäurebestimmung.

Von

Carl Mohr.

Die von Joulie vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der in citronensaurem Ammon löslichen Phosphorsäureverbindungen schreibt die titrimetrische Ausmessung der phosphorsauren Ammon-Magnesia mit Uranlösung vor. Der Niederschlag soll in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammon schwach übersättigt und der Niederschlag schliesslich wieder in verdünnter Essigsäure gelöst werden. Diese Behandlungsweise bringt eine zu grosse Menge neutraler Ammonsalze, welche bekanntermaassen verzögernd auf das Eintreten der Endreaction mit Ferrocyankalium einwirken, in die Lösung. Es ist auch bekannt, dass grössere Mengen neutraler Kalk- und Alkalisalze denselben störenden Einfluss hervorrufen, wodurch die Resultate stets zu hoch ausfallen. Es ist demnach von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit, dass man bei der Bestimmung mit Uran sich innerhalb jener Grenzen bewegt, welche bei der Titerstellung eingehalten worden sind. Dieser Sachverhalt führte mich dahin, für meine Uranlösung einen doppelten Titer herzustellen: für kalkarme Lösungen, wie Superphosphate, Mejillonesguano etc. einerseits, für kalkreiche, wie Mergelphosphate andererseits. Die Differenzen sind nicht sehr beträchtlich, doch gross genug, um das Resultat wesentlich zu beeinflussen. So fand ich für Superphosphate den Titer 0,0041, für Mergelphosphat nur 0,0039, d. h. 1 *cc* Uranlösung entsprach 0,0041, beziehungsweise 0,0039 *g* Phosphorsäure.

Ich habe es übernommen, durch eine vergleichende Versuchsreihe den Einfluss des gebundenen Ammons bei der Titrirung der phosphorsauren Ammonmagnesia mit Uran zu bestimmen und mich namentlich auch bemüht, nachzuweisen, in wie weit jene Ammonverbindung verzögernd auf das Auftreten der Endreaction einwirkt. Zu dieser Prüfung stellte ich mir eine Lösung von reinem phosphorsaurem Kalk in verdünnter Salpetersäure her. In der einen Versuchsreihe wurden je 10 *cc* dieser Lösung mit essigsaurem Natron versetzt und mit Uran titrirt; in der zweiten Versuchsreihe wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammon abgeschieden und die Phosphorsäure mit Magnesia gefällt. In beiden Versuchsreihen mussten gleiche Volumina Uranlösung verbraucht werden, falls die Ammonverbindung keinen störenden Einfluss ausübte.

Der Niederschlag wurde mit dem Filter in dem Becherglase, worin die Fällung stattgefunden hatte, einige Zeit an einen warmen Ort gestellt, bis das freie Ammon der Waschflüssigkeit verdunstet war, dann in verdünnter Essigsäure gelöst und sofort mit Uran titrirt.

Die directe Titrirung ergab	Die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt und titrirt
10 *cc* Lösung = 9,4 *cc* Uranlösung	10 *cc* Lösung = 9,2 *cc* Uranlösung
10 » » = 9,5 » »	10 » » = 9,3 » »
10 » » = 9,5 » »	10 » » = 9,4 » »
Mittel 9,46 » »	10 » » = 9,6 » »
	Mittel 9,37 » »

Die Versuchsreihe beweist, dass, wenn man die Vorsicht gebraucht, das freie Ammon der am Filter haftenden Flüssigkeit durch Verdunstung zu entfernen, eine genügende Uebereinstimmung zwischen beiden Verfahrungsarten hervortritt.

In dieser Zeitschrift **19**, 150 habe ich eine Bestimmung der Phosphorsäure mit Uran bei Gegenwart von Eisen mitgetheilt. Dieses Verfahren habe ich seither reichlich geprüft und kann es heute den technischen Analytikern als sicher empfehlen. Den von mir vorgeschlagenen Gang habe ich indessen vielfach als weniger zweckmässig und zeitraubend erkannt, so dass ich mich veranlasst sehe, denselben zu modificiren. In meiner ersten Angabe empfahl ich die eisenhaltige Phosphatlösung zuerst theilweise mit Uran zu fällen und dann erst so viel Ferrocyankalium zuzusetzen, als zum Umsetzen des phosphorsauren Eisenoxydes nöthig

war. Die Umsetzung ist häufig nicht ganz vollständig, wenn das Eisen schon gefällt ist, namentlich tritt dieser Fall ein, wenn wenig Eisenoxyd vorhanden ist, wie z. B. bei Knochenkohle und Guano. Es ist demnach in jeder Beziehung besser, das Eisen schon vor der Ausfällung der Phosphorsäure mit Ferrocyankalium zu fällen. Die Filtration bleibt nach wie vor überflüssig. Anstatt die Ausfällung des Eisens, wie ich es in meiner ersten Abhandlung vorgeschrieben habe, mit pulverisirtem Ferrocyankalium vorzunehmen, ziehe ich es jetzt vor, mir eine 5 procentige Lösung zu machen. Diese Lösung wird in eine kleine Kugelpipette, deren untere Spitze dünn ausgezogen ist, eingefüllt. Ein Glashahn zum Reguliren des Ausflusses befindet sich unter der Kugel am Rohr angebracht.

Hat man eine eisenhaltige Phosphatlösung auszufällen, so prüft man zunächst, wieviel Tropfen der Ferrocyanlösung nöthig sind. Man lässt tropfenweise von der Ferrocyanlösung zulaufen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Uranlösung eine schwach röthliche oder braune Färbung hervorruft. Bei einer zweiten Probe lässt man 1 oder 2 Tropfen weniger zulaufen und überzeugt sich durch eine einmalige Tüpfeloperation mit Uranlösung, ob der Fällungspunkt erreicht ist. Es ist nöthig, dass man die Tropfen genau zählt. In Hütten oder Bergwerken, wo man stets gleichartige Erze untersucht, genügt eine einmalige Feststellung der Tropfenzahl, um für alle Zeiten genau unterrichtet zu sein, wieviel Ferrocyankaliumlösung zur Ausfällung des Eisens hinreicht.

Reinigung der Schwefelsäure durch Krystallisation.

Von

R. S. Tjaden-Moddermann.

Schon lange reinige ich die Schwefelsäure nur durch Krystallisation des Hydrats $H_2 SO_4$, aq., und hat sich diese einfache, aber wenig beachtete Methode vortrefflich bewährt. Das Verfahren wurde erprobt an einer besonders unreinen Säure, wie sie jetzt wohl kaum mehr in den Handel kommt und welche deshalb lange unbenutzt geblieben war, sodann auch an Schwefelsäure, die mit Bleisulfat, arseniger und Salpetersäure reichlich vermischt war. In beiden Fällen wurde durch wiederholtes Krystallisiren eine völlig reine Säure erhalten.

Die Ausführung bedarf kaum einer Beschreibung. Die gehörig mit Wasser verdünnte Säure wird bei Frostwetter eine Nacht in zu zweidrittel gefüllten Flaschen in's Freie gesetzt. War die Zusammensetzung richtig getroffen, dann findet man meistens am folgenden Tage die Säure fast ganz gefroren. Da selbstverständlich die genaue Trennung der Krystalle von der Mutterlauge Hauptsache ist, habe ich einen Centrifugal-Apparat anfertigen lassen, welcher derart construirt ist, dass Krystalle und Mutterlauge nur mit Glas in Berührung kommen. Die Trennung geht in diesem Apparate leicht und rasch von statten. Einmaliges Umkrystallisiren ist meist genügend, wenigstens für Blei und Arsen, nicht immer für die letzte Spur der Sauerstoff-Verbindungen des Stickstoffs.

Die Mittheilung des Herrn G. Lunge*) gab mir Veranlassung, eine leicht krystallisirende Säure nochmals zu prüfen, welche, auf die beschriebene Weise gereinigt, später benutzt war, um in den Vorlesungen die Krystalle des Hydrats zu zeigen. Sie hatte ein specifisches Gewicht von 1,783 bei 10^0 C. (mit der Mohr-Westphal'schen Wage bestimmt), war frei von Blei und Arsen und gab mit Brucin einen zweifelhaften Stich in's Rosa. Die Säure (im Ganzen etwas mehr als $^1/_2$ Liter in einer halb gefüllten Flasche) wurde während einer Stunde in Eis gesetzt. Da sich alsdann noch keine Krystallisation zeigte, wurde dem Eise Kochsalz zugemischt, wodurch die Temperatur bis — 8^0 C. sank. Nach wieder einer Stunde wurde jetzt die Säure theilweise krystallisirt gefunden. Die innere Seite der Flasche war mit zolllangen Säulen bekleidet, im Innern war die farblose Flüssigkeit durchsät mit zarten, winzigen Nadeln. Die Temperatur der aufthauenden Masse war genau + 8^0 C. Der Nullpunkt des Thermometers war unmittelbar vorher bestimmt. Es bestätigt dies die Beobachtung des Herrn Lunge, dass das Umkrystallisiren leicht erfolgt. Aber auch die erste Krystallisation ist nicht so unsicher, dass sie von der Methode abzuschrecken braucht.

Groningen, December 1881.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14**, 2649.

Aloëreactionen.

Von

Dr. Wilhelm Lenz.

Ein gerichtliches Gutachten gab Veranlassung zur experimentellen Kritik einiger für die Nachweisung der Aloë in Vorschlag gebrachten Reactionen. Einmal angeregt wurde die Arbeit weit über das ursprünglich gesteckte Ziel fortgesetzt, und erschien es Pflicht, die erhaltenen Resultate durch Veröffentlichung zur allgemeinen Kenntniss zu bringen.

In der Schweizerischen Wochenschrift für Pharmacie schreibt A. Klunge:*)

»Die wässrige Lösung von schönen durchsichtigen Splittern der Aloë lucida gibt an Benzol nichts ab; ebenso verhält sich die weingeistige Lösung. Ganz anders verhält sich dagegen die Leberaloë (Aloë hepatica). Selbst aus sehr verdünnten wässrigen oder alkoholischen Lösungen dieser Aloë wird durch Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ein gelbfärbender Stoff entzogen; die Auszüge färben sich beim Versetzen mit Ammoniak schön rosenroth. Eisenchlorid erzeugt in nicht allzu verdünnten Lösungen der beiden Aloëarten eine braunschwarze Färbung. Giesst man tropfenweise eine sehr verdünnte Lösung von Jod in Jodkalium zu einer wässrigen Lösung von Leberaloë, so färbt sich diese schön rosaviolett — selbst noch bei $\frac{1}{60000}$ — $\frac{1}{80000}$ Gehalt. In den Lösungen der Aloë lucida bringt dagegen Jod nur eine schwach violette, schnell vorübergehende Färbung hervor.«

Zur Prüfung dieser Angaben erbat ich mir von der Firma J. D. Riedel in Berlin die im deutschen Handel gangbaren Aloësorten und erhielt von derselben, resp. durch deren gütige Vermittelung:

1) Aloë hepatica von Gehe & Cie.
2) « Barbadoes « « « «
3) « Curaçao « « « «
4) « « « J. D. Riedel
5) « capensis « « « «

in garantirt echten Proben.

Klunge unterscheidet nur Aloë lucida und Aloë hepatica: er scheint sich hierin nach Wiesner zu richten, welcher in seinen »Rohstoffen des Pflanzenreiches« **) p. 179 sagt: »Man unterscheidet

*) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **18**, 170. — Chemiker-Zeitung **4**, 393.
**) Leipzig 1873. Engelmann.

zwei typische Formen der Aloë, denen sich die verschiedenen käuflichen Sorten meist leicht unterordnen lassen, die Aloë lucida und die Aloë hepatica oder Leberaloë.« Wie es aber mit der Berechtigung der Benennung Aloë hepatica für eine bestimmte Aloësorte steht, das wird in Flückiger und Hanbury's Pharmakographia*) (p. 621) treffend mit den Worten gesagt: »The hepatic Aloës of the old writers was doubtless this rather opaque form of Socotrine Aloës; but the term has come to be used somewhat vaguely for any sort of liver coloured Aloës, and appears to us unworthy to be retained.« Als Leberaloë kommt nämlich leberfarbige krystallinische Aloë verschiedener Abstammung in den Handel. Was die als garantirt echt von Gehe & Cie. in meine Hände gelangte Probe betrifft, so wurde in derselben das Nataloin an seiner Schwerlöslichkeit in Weingeist sofort erkannt und durch die Histed'sche Reaction**) leicht identificirt. Die Droge war unzweifelhaft Natal-Aloë.***) Aloë Barbardoes war unzweifelhaft echt und in einem höchst charakteristischen, noch mit der Calabassenwandung versehenen Stücke geliefert. Aloë Curaçao von Gehe war schwarz, undurchsichtig, im Bruche braunroth, allmählich zusammenfliessend; die gleichbenannte Sorte von Riedel lag in harten (in feinen Splittern trübe braunroth durchscheinenden) undurchsichtigen Massen vor. Beide Sorten besassen den charakteristischen Geruch und liess sich gegen die Richtigkeit ihrer Bezeichnung kein Argument geltend machen. Aloë capensis (lucida) war zweifellos echt, alle feineren Splitter derselben waren schön durchsichtig, was für die zur Bereitung der Lösung verwendeten Stückchen mit Rücksicht auf die oben angeführte Angabe Klunge's noch besonders constatirt wurde.

Aus den 5 Aloësorten wurden zunächst Lösungen von je 1 Theil Aloë in 5 Theilen eines Gemisches aus gleichen Gewichtstheilen (92 volumprocentigem) Weingeist und Wasser hergestellt;†) je 5 *cc* der filtrirten Lösungen wurden mit 20 *cc* zu diesem Zwecke frisch rectificirten Benzols im Scheidetrichter bei Zimmertemperatur durchgeschüttelt, die Benzol-

*) London 1874. Macmillan & Co.

) Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmakognosie etc. von Dragendorff [N. F.] **11, 73.

***) Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmakognosie etc. von Wiggers und Husemann [N. F.] **6**, 18.

†) Die Lösung von 1 setzte ungefähr $^1/_6$ ihres Volumens weissgraue mikroskopische Kryställchen (Nataloin) ab; 2–4 zeigten je $^1/_8$ eines graubraunen, 5 $^1/_{10}$ eines braunschwarzen Absatzes. Die Lösungen reagirten alle sauer.

lösung*) so vollständig wie möglich abgetrennt, filtrirt und im tarirten Glasschälchen verdunstet. Der erhaltene Rückstand wog:

1.	Aloë hepatica (Natal)	0,003 g
2.	« Barbadoes	0,030 «
3.	« Curaçao (Gehe)	0,012 «
4.	« « (Riedel)	0,014 «
5.	« lucida	0,005 «

Somit war aus einer Lösung schöner, durchsichtiger Splitter der Aloë lucida zwar wenig, aber immer noch beträchtlich mehr gelöst worden, als aus der echten Gehe'schen Aloë hepatica, und die bezügliche Angabe Klunge's scheint hiernach keineswegs allgemeine Gültigkeit zu haben.**)

Bekanntlich ist das Verhalten des Benzolauszuges der Aloëlösungen gegen Alkalien (und Schwefelsäure) — die sogenannte Aloëtinreaction — zunächst von Dragendorff***) zum Nachweis der Aloë empfohlen und später von H. Bornträger†) in etwas modificirter Weise für den gleichen Zweck verwendet worden. Bornträger schüttelt den Benzinauszug der zu prüfenden Flüssigkeit mit Ammoniak unter gelindem Erwärmen. Beim Vorhandensein von Aloë färbt sich die Ammoniaklösung schön violettroth. Allerdings ist bekannt, ††) dass Rhabarbertinctur eine ähnliche Färbung gibt, ebenso thut dies — nach mündlicher Mittheilung des Herrn Medizinalassessor Feldhaus hierselbst — Frangula-Auszug. Dragendorff†††) charakterisirt den Werth der Bornträger'schen Methode meisterhaft mit den Worten: »Ich zweifle nicht, dass die Methode Bornträger's in vielen Fällen Aloë nachweisen

*) Der Benzolauszug war bei 1 deutlich gelb, bei 3 hellgelb, bei 2, 4, 5 goldgelb.

**) Vielleicht liegt derselben eine Verwechselung der Aloin-Krystalle mit dem sogenannten Aloëtin zu Grunde. Auf meine schriftliche Anfrage hatte Herr Prof. Dragendorff die Güte, sich folgendermaassen zu äussern: „Gute Aloë gibt, wie ich in meiner „chemischen Werthbestimmung“ bereits 1874 hervorhob, bei directer Extraction mit reinem Steinkohlenbenzin nur sehr geringe Mengen löslicher Substanz — meistens kaum 1 % ihres Gewichtes — ab, und das, was hier isolirt wird, zeigt nicht immer die bekannte Ammoniakreaction....“

***) Siehe z. B. dessen gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften (Petersburg 1876, Karl Röttger) p. 144.

†) Diese Zeitschrift **19**, 165.

††) Siehe z. B. V. Griessmayer, die Verfälschung der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel (Augsburg 1882, Lampart & Cie.) p. 95.

†††) Briefliche Mittheilung.

lässt, möchte aber nicht garantiren, dass sie **immer** zum Ziele führt. Für nicht zuverlässig halte ich sie ausserdem in Fällen, wo Aloë in Mischungen aufgesucht werden soll, in welchen Rhabarber-, Senna-, Frangula-Bestandtheile und dergleichen zu berücksichtigen sind.«

Es schien mir nun, und zwar mit Rücksicht auf die praktischen Aufgaben des hiesigen, von mir geleiteten Untersuchungsamtes, wichtig unter Berücksichtigung der bisherigen Erfahrungen den Bornträger-schen »schnellen Nachweis« mit der Dragendorff'schen Original-Methode experimentell zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurden aus den officinellen Cortex Frangulae, Folia Sennae, Radix Rhei, Baccae Spinae cervinae*) lege artis Tincturen mit einem, wie bei den Aloëlösungen aus gleichen Gewichtstheilen Alkohol (92 %) und Wasser bestehenden Lösungsmittel im Verhältniss von 1 : 5 bereitet. Von jeder der oben verwendeten Aloëlösungen, sowie der letzgenannten Tincturen wurden nun 2,5 *cc* — also entsprechend 0,5 *g* Substanz — zu 500 *cc* mit destillirtem Wasser verdünnt und nach dem von Dragendorff in seiner gerichtlich-chemischen Ermittelung von Giften p. 300 für die Untersuchung von Bier auf fremde Bitterstoffe vorgeschriebenen Gange (Fällung mit Bleiessig**) etc.) speciell auf Aloë***) untersucht.

Die durch Verdunsten der Benzollösung erhaltenen Rückstände zeigten sämmtlich Kryställchen. Der Geschmack derselben war nicht oder nicht wesentlich bitter. Kalilauge brachte bei Aloë hepatica ein bräunliches Ponceau, bei den anderen Aloëarten schön purpurrothe Färbung hervor. Frangula wurde schwach purpurroth gefärbt, Rheum dagegen intensiv purpurroth, Senna rothbraun, Spina cervina grünlichgelb. Concentrirte reine Schwefelsäure färbte die Extracte aller Aloëarten braunroth mit einem Stich ins Kirschrothe, Frangula und Spina cervina rothbraun, Rheum bräunlich ponceau und Senna grünlich rothbraun; alle Färbungen verblassten beim Stehen. Man sieht, dass

---

*) Zur Prüfung derselben veranlasste die von H. Fleck in seiner „Chemie im Dienste der öffentlichen Gesundheitspflege" (Dresden 1882, R. v. Zahn) p. 12 erwähnte Verwechselung von Kreuzbeerextract mit einem Aloë (bezw. auch Pikrinsäure) enthaltenden Gemisch, ein Irrthum, welcher offenbar durch leichtsinnige Anwendung des Bornträger'schen „schnellen Nachweises" veranlasst ist.

**) 5 *cc* genügten überall.

***) Es wurde nicht mit Petroleumäther, sondern sogleich mit Benzol ausgeschüttelt.

auch hier Verwechselungen von Aloë wenigstens mit Frangula und Rheum *) nicht ausgeschlossen sind.

Es wurden nun ungefähr je 1 *cc* der ursprünglichen Lösungen bezw. Tincturen mit dem dreifachen Volumen Benzol ausgeschüttelt, und die klar abgegossenen Lösungen (nach Bornträger) mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit geschüttelt. Sämmtliche Benzolauszüge färbten die Ammoniakflüssigkeit roth. Die Färbungen variirten von ziegelfarbig (Aloë hepatica) und ganz hell carmoisin (Senna) bis kirschroth (Aloë Curaçao Gehe), scharlach (Aloë lucida) und dunkel ponceau (Aloë Barbadoes, Curaçao Riedel, Frangula, Rheum). Spina cervina hatte sich carmoisin gefärbt. Sowohl bei dieser directen Prüfung **), als auch nach vorausgegangener Fällung mit Bleiessig war die Reaction der Natal-Aloë bemerkenswerth schwächer, überhaupt etwas anders, als die der anderen Aloëarten. Wenn behauptet worden ist, dass die durch Rheum bewirkte Färbung des Ammoniaks von der der Aloë unterschieden werden könne, so muss ich hier ausdrücklich constatiren, dass alle durch Frangula, Rheum, Senna, Spina cervina hervorgebrachten Färbungen leicht mit solchen aus Aloëauszügen verwechselt werden konnten.

Bornträger zieht nun neben der Benzin-Ammoniakprobe auch noch das Verhalten der ursprünglichen Lösungen gegen Eisenchlorid zur Erkennung der Aloë heran, ebenso Klunge und letzterer unterscheidet seine beiden Handelssorten durch ihr Verhalten gegen Jodjodkalium. Zur Prüfung dieser Angaben auf ihre Verwerthbarkeit behufs Unterscheidung der Aloë von den anderen, die Ammoniakreaction gebenden Körpern, wurden 10 Tropfen jeder meiner ursprünglichen Lösungen bezw. Tincturen mit 10 *cc* Wasser gelinde erwärmt, filtrirt und die Hälfte der so erhaltenen Lösung mit Eisenchlorid, die andere Hälfte mit Jodjodkalium versetzt. Alle Aloëarten gaben mit Eisenchlorid eine schwärzliche Fällung, aber auch Rheum (grünschwarze Fällung) verhielt sich ähnlich, und Frangula, Senna, sowie Spina cervina färbten sich dunkler, so dass das Verhalten zu Eisenchlorid nicht charakteristisch genug erscheint, um in Mischungen die letztgenannten Körper sicher von Aloë unterscheiden zu können. Jodjodkalium färbte zunächst alle Lösungen röthlich, nach 6 Stunden war die Lösung der Aloë hepatica

*) Der Rückstand besass übrigens ganz unverkennbar den Geruch und Geschmack des Rhabarbers.

**) Uebereinstimmend mit Greenish (Pharm. Ztg. 1882 S. 5).

ziegelroth, die der Aloë lucida gelbgrünlich. Alle Aloëarten zeigen Niederschläge, ebenso Rheum (gelbgrünliche Färbung), während Frangula (gelblichrothe Färbung) nur wenig, Senna (röthlichgelbe Färbung) und Spina cervina (bräunlichgrüne Färbung) nicht gefällt worden waren. Aloë Barbadoes und Curaçao (beide Sorten) waren carmoisin-violett gefärbt.*) Auch diese Reaction entsprach also nicht demjenigen, was Klunge von derselben versichert hat.

Die Unsicherheit der Aloëtin-Reaction ist, wie schon gesagt, von Dragendorff scharfen Blickes erkannt, und derselbe hat es daher vorgezogen ein Untersuchungsverfahren auszubilden, bei welchem die Aloine selbst in Betracht kommen.**) Hierzu scheint die Erfahrung bewogen zu haben, dass »Aloëtin« in einigen Aloësorten nur dann sicher dargethan werden konnte, wenn man diese zuvor eine Zeit lang mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhitzt hatte, und dass in der That auch Aloë mitunter in den Handel kommt, welche trotz letzterer Behandlung die Reaction nicht gibt.***)

Einerseits also enthält nicht jede Aloësorte das sogenannte Aloëtin, andererseits finden wir Körper, welche dasselbe bezw. ein sehr ähnliches Verhalten gegen Alkali (und Schwefelsäure) zeigen in einer ganzen Reihe von Vegetabilien und deren Auszügen. Nach allen Erscheinungen, welche sich bei Rhabarber, Sennesblättern, Faulbaumrinde geltend gemacht haben, musste sich die Ueberzeugung aufdrängen, dass der aloëtinartige Bestandtheil derselben nicht allein ähnlich, sondern identisch mit dem der Aloë sei, dass die sehr geringen Unterschiede in dem Verhalten der (mikroskopisch übrigens sehr ähnlichen) Kryställchen gegen Alkalien und gegen concentrirte Schwefelsäure durch die (auch mikroskopisch constatirte) Verschiedenheit der dieselben begleitenden — kurz gesagt — Verunreinigungen bedingt ist. Nach den Veröffentlichungen Keussler's †) lag nun nichts näher als die Vermuthung, dass »Aloëtin« identisch sei mit Chrysophansäure. In der That habe ich mich

*) Vergleiche hierzu die Angaben von Marais im Jahresbericht über die Fortschr. der Pharmakognosie etc. von Wiggers und Husemann [N. F.] 2, 29.

**) Pharm. Zeitschr. f. Russland 20, 42 u. f. — Chem. Centralblatt [3. F.] 12, 285 u. f. — Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmakognosie etc. von Dragendorff 13, 620.

***) Briefliche Mittheilung.

†) Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmakognosie etc. von Dragendorff 12, 161; 13, 166, 198.

davon überzeugt, dass die Lösung von Chrysophansäure in einem Gemisch aus gleichen Theilen (92%) Alkohol und Wasser die Bornträger'sche Benzin-Ammoniakreaction in ausgezeichneter Weise gibt, und dass mit derselben Lösung der Dragendorff'sche Aloëtinnachweis ganz vorzüglich gelingt, sowie dass das Verhalten der Kryställchen*) gegen Kalilauge und Schwefelsäure (färbt zuerst roth dann orange) völlig typisch das des »Aloëtins« ist. Andrerseits aber geben die »Aloëtine« beim Schmelzen mit Kali**) jene blaue Färbung, welche nach Liebermann***) charakteristisch für Chrysophansäure ist. Hiernach dürfte es wohl gerechtfertigt erscheinen, nicht mehr von einer »Aloëtin-«, sondern nur noch von einer Chrysophansäurereaction zu sprechen. Es wird nun auch ohne weiteres klar sein, dass der Nachweis einer im Pflanzenreiche so verbreiteten Substanz, wie die Chrysophansäure, als charakteristisch für Aloë nicht gelten kann.

Zum sicheren Nachweis der Aloë würde also nur noch das neuere Dragendorff'sche Verfahren übrig bleiben, welches im Anschluss an die in dieser Zeitschrift (**21**, 137) im Referate von mir mitgetheilte Prüfung des Bieres auf fremde Bitterstoffe gegeben ist und mit den Worten des dort benutzten Originales†) folgendermaassen lautet: »Man modificirt das Verfahren, wenn man Aloë nachweisen will, derart, dass man bei der Vorbereitung des Bieres nur mit neutralem Bleiacetat behandelt und später††) mit Amylalkohol ausschüttelt. Nach Ver-

---

*) Dieselben sind zudem auch mikroskopisch von den aus Aloë etc. erhaltenen nicht zu unterscheiden.

**) 0,5—1 *g* alkoholgereinigtes Kalihydrat werden mit ca. 2 Tropfen Wasser auf einem kleinen Tiegeldeckelchen vorsichtig geschmolzen und in die eben zergangene Masse einige Partikelchen der zu untersuchenden Substanz gethan. Bei Gegenwart von Chrysophansäure färbt sich fast sogleich die Schmelze blau; weiteres Erhitzen wandelt die Farbe in braun um.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 1606.

†) Welche ich hier gleichzeitig in Ergänzung des citirten Referates mittheile.

††) Im Jahresberichte über die Fortschritte der Pharmakognosie etc. von Dragendorff [N. F.] **13**, 620 heisst es etwas abweichend: „Die Auszüge werden mit neutralem Bleiacetat ausgefällt, filtrirt, der Bleiüberschuss mit Schwefelsäure niedergeschlagen, das Filtrat vom Bleisulfate etwas eingeengt, durch Aether, welcher nur fremde Substanzen aufnimmt, ausgeschüttelt, endlich nach Abtrennung des Aethers mit Amylalkohol behandelt. Letzterer entzieht amorphes und krystallisirtes Aloin leicht und im Verdunstungsrückstand der Amylalkoholausschüttelung gelingt der Nachweis des Aloins durch Bromwasser, Gerbsäure, besonders Bleiacetat etc. leicht.“ Ich habe bei meinen Versuchen diese Angaben

dunstung der Amylalkoholausschüttelung muss ein Rückstand bleiben, welcher den charakteristischen Aloëgeschmack zeigt, mit Brombromkalium, basischem Bleiacetat und salpetersaurem Quecksilberoxydul Niederschläge liefert, alkalische Kupferlösung und Goldlösung beim Erwärmen reducirt. Gerbsäure muss ihn gleichfalls fällen, im Ueberschuss zugesetzt den Niederschlag theilweise wieder lösen. Kocht man einen Theil des Rückstandes mit concentrirter Salpetersäure, welch' letztere im Dampfbade später wieder verjagt wird, so bleibt eine Masse, welche, mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, blutrothe Färbung annimmt.*)«

Es wurden nun wie früher aus je 2,5 *cc* der ursprünglich angefertigten Lösungen beziehungsweise Tincturen und 0,5 *l* Wasser Flüssigkeiten hergestellt, welche, wie vorgeschrieben behandelt, nach dem Verdunsten des Amylalkohols sämmtlich Rückstände lieferten, deren Gewicht (nur als ungefährer Anhalt zur Beurtheilung mitgetheilt, weil die Behandlung mit Amylalkohol nicht quantitativ durchgeführt worden ist) betrug bei:

	g	Farbe.	Geschmack.
1. Aloë hepatica	0,1190	braun	bitter
2. « Barbadoes	0,0752	«	«
3. « Curaçao (Gehe) . .	0,0436	braungelb	«
4. « « (Riedel) . .	0,0358	braun	«
5. « lucida	0,0460	«	«
6. C. Frangulae	0,0048	grau	nicht bitter, bei 7 rhabarberartig.
7. R. Rhei	0,0198	rothbraun	
8. F. Sennae	0,0060	grünlich	
9. B. Spin. cervin. . . .	0,0114	«	

Die wässerigen Lösungen aller dieser Aloëextracte wurden durch Brombromkalium weisslichgrau gefällt. Basisches Bleiacetat fällte No. 1 schmutzig weiss und trübte die Lösungen der anderen Aloëarten. Beide Reagentien sowie alkalische Kupferlösung blieben auf die wässerigen

---

noch nicht berücksichtigen können, sondern den im Text angegebenen Weg (ohne Aetherausschüttelung) inne gehalten.

*) Das nach diesem Verfahren bearbeitete normale Bier gibt an Amylalkohol eine Masse ab, welche durch Gerbsäure gefällt wird, ohne dass der Niederschlag durch einen Ueberschuss derselben wieder gelöst wird. Auch mit Quecksilberoxydulnitrat wird sie gefällt, während sie die übrigen Reactionen der Aloëbestandtheile nicht theilt. (Anmerkung des Originales.)

Lösungen von 6—9 ohne Einwirkung. Alle Aloëlösungen wurden durch salpetersaures Quecksilberoxydul getrübt, sie reducirten alkalische Kupferlösung und Goldlösung nach einigem Stehen. Gerbsäure brachte bei 1 keine Trübung hervor, trübte aber 2—5. Der nach der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure*) bleibende Rückstand färbte sich schon mit Natronlauge,**) intensiver aber noch nach dem Zusatz von Cyankalium bei allen Aloëarten blutroth,***) eine Reaction, welche bei 6—9 nicht eintrat.

Hiernach kann bei genauer Befolgung des von Dragendorff neuerdings angegebenen Weges Aloë wirklich sicher und unzweifelhaft nachgewiesen werden. Ich bemerke, dass sich noch viel kleinere, als die oben verwendeten Aloëmengen (0,5 *g*) mit Sicherheit hätten constatiren lassen. Uebrigens waren auch hier, mit Ausnahme der Brombromkalium- und der Bleiessig-Reaction, die Reactionen der Natal-Aloë merklich schwächer als die der anderen Aloëarten.

Bei Ausführung einer Anzahl der vorstehend mitgetheilten Versuche haben die Herren Jaeger und Wichmann mich in dankenswerther Weise unterstützt.

Münster i./W. Chemisches Laboratorium des Verfassers.

*) Es wurde ein Gemisch aus gleichen Theilen rauchender und officineller reiner Salpetersäure verwendet.

**) Bekannte Reaction, siehe z. B. Berg, Pharmaceutische Waarenkunde (Berlin 1863 Gaertner) p. 652.

***) Offenbar durch die Ueberführung der entstandenen Pikrinsäure in Pikrocyaminsäure. Jede andere beim obigen Nitriren Pikrinsäure liefernde Substanz (z. B. Xanthorrhoea-Harz) würde diese Reaction auch geben.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber die Bestimmung der im Werkkupfer enthaltenen fremden Elemente.

Von

R. Fresenius.

In seiner ausgezeichneten Arbeit »Beiträge zur Metallurgie des Kupfers« *) hat W. Hampe einen analytischen Gang zur Bestimmung der im Werkkupfer enthaltenen fremden Metalle angegeben, welcher seinem Zwecke sehr gut entspricht. Da derselbe aber das Kupfer elektrolytisch abzuscheiden vorschreibt und zwar in Mengen von 2 mal 25 *g*, also zusammen von 50 *g*, und da zur Ausfällung von 25 *g* Kupfer die 72stündige Einwirkung eines Stromes erforderlich ist, welcher mit ziemlicher Constanz aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) in 30 Minuten etwa 130 *cc* Knallgas entwickelt, so ersieht man leicht, dass von der Hampe'schen Methode nur in solchen Laboratorien Gebrauch gemacht werden kann, in welchen derartige elektrolytische Ausfällungen häufig vorgenommen werden und die in Folge dessen vollkommen darauf eingerichtet sind.

Der im Folgenden zu beschreibende Gang sieht von solchen Voraussetzungen ab und lässt den Zweck mit Zuhülfenahme eines mehr oder weniger neuen Principes erreichen, welches das kaum durchführbare wiederholte Auswaschen grosser Mengen von Schwefelkupfer nicht verlangt; es dürfte daher die Mittheilung desselben Manchem willkommen sein.

1. Man behandelt 100 *g* des sorgfältig gereinigten Kupfers mit einer zur Auflösung genügenden Menge vollkommen reiner Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. — bei Kupferspänen unter Zusatz von Wasser — bis auch in der Wärme keine weitere Einwirkung mehr erfolgt, verdünnt mit Wasser, filtrirt und wäscht den ungelöst gebliebenen Rückstand aus. Das Filtrat sammelt man in einem gewogenen, zwei Liter fassenden Messkolben.

2. Den Niederschlag spritzt man in eine Porzellanschale ab, fügt die Asche des Filters hinzu, verdampft zur Trockne, bringt in einen

*) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen **27**, 205; — im Auszug: Diese Zeitschrift **18**, 176.

Porzellantiegel, reibt anhaftende Theilchen mit etwas kohlensaurem Natron ab, bringt dies ebenfalls in den Tiegel, fügt Schwefelleber zu, schmelzt bei Luftabschluss, behandelt nach dem Erkalten mit Wasser, filtrirt die gelbe Lösung von dem schwarzen Rückstand ab und wäscht diesen aus.

3. Den in 2 erhaltenen schwarzen Rückstand erhitzt man sammt dem Filterchen mit mässig verdünnter Salpetersäure, filtrirt, wäscht aus, verbrennt das Filterchen, erhitzt die Asche mit Salpetersäure, verdünnt, filtrirt, vereinigt das Filtrat mit der erst erhaltenen Lösung, äschert das Filter ein und hebt die Filterasche, welche einen Theil des Goldes enthalten kann, auf. Die Lösung aber versetzt man mit ein wenig Salzsäure. Entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber, so lässt man absitzen, filtrirt und führt das Chlorsilber zum Behufe der Wägung in Silber über, welches schliesslich auf seine Reinheit zu prüfen ist. Die klar gebliebene oder vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung verdampft man mit Schwefelsäure zur Abscheidung des Bleies, fällt aus dem Filtrat das Wismuth, wenn solches vorhanden, mit Schwefelwasserstoff und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit etwa hier vorhandene Metalle der vierten Gruppe mit Schwefelammonium.

4. Die in 2 erhaltene Schwefelleberlösung fällt man mit Salzsäure, filtrirt, behandelt den viel beigemischten Schwefel enthaltenden Niederschlag sammt dem Filter mit Brom enthaltender Salzsäure, bis alles Lösliche gelöst ist, filtrirt, wäscht aus, entfernt das vorhandene freie Brom mittelst Ammoniaks, säuert mit Salzsäure an, fällt bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff, filtrirt die Schwefelmetalle ab, löst sie in schwach gelbem Schwefelammonium, filtrirt, verdampft die Lösung in einem Porzellantiegel zur Trockne, oxydirt den Rückstand vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, verdampft zur Trockne, fügt Natronhydrat und eine geringe Menge salpetersauren Natrons zu, schmelzt und bewirkt die Trennung des Antimons, Zinns und Arsens, falls solche sämmtlich hier vorhanden sind, nach der Methode von H. Rose.*) Die Filterchen, durch welche man die Lösung der Schwefelmetalle in Schwefelammonium und die durch Salzsäure und Weinsteinsäure bewirkte Lösung des antimonsauren Natrons filtrirt hat, äschert man nach dem Auswaschen ein und behandelt die Asche, zu der man auch die oben

*) Dessen Handbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl. v. R. Finkener, Bd. II. S. 303; — meine Anleit. zur quant. Analyse, 6. Aufl. Bd. I. S. 634 (201).

aufbewahrte gibt, mit Königswasser. Man verdünnt, filtrirt, dampft mit Salzsäure ein, um die Salpetersäure zu verjagen und fällt aus der auf einen kleinen Rest eingedampften Flüssigkeit das Gold durch Eisenchlorür.

Ist Zinn nicht vorhanden, so trennt man in der durch Brom-Salzsäure erhaltenen Lösung — nach Entfernung des freien Broms durch Ammoniak — Antimon und Arsen besser nach der Methode von Bunsen*), muss aber dann die gewogenen Schwefelmetalle noch auf Gold prüfen.

5. 1 *l* der in 1 erhaltenen Flüssigkeit, entsprechend 50 *g* Kupfer, versetzt man mit vier Tropfen Salzsäure. Entsteht hierdurch Trübung oder Niederschlag von Chlorsilber, so lässt man in der Wärme absitzen, fügt einen weiteren Tropfen Salzsäure zu und beobachtet, ob alles Silber ausgefällt ist. Entstünde noch eine Trübung, so müssten noch ein paar Tropfen Salzsäure zugefügt werden; ein irgend erheblicher Ueberschuss derselben ist aber zu vermeiden. Das Chlorsilber führt man zum Behufe der Wägung am besten in metallisches Silber über. Die gefundene Menge verdoppelt und zu der in 3 erhaltenen addirt, liefert das Silber in Procenten.

6. Die in 5 erhaltene, durch Salzsäure klar gebliebene oder vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung bringt man in eine Porzellanschale, fügt vorsichtig 85 *g* reine concentrirte Schwefelsäure zu, welche man zuvor mit Wasser verdünnt hat, verdampft bis alle Salpetersäure entwichen ist, fügt Wasser zu, erwärmt bis alles schwefelsaure Kupferoxyd sich gelöst hat, filtrirt die Flüssigkeit in einen 2 *l* fassenden Messkolben, wäscht das ungelöst gebliebene schwefelsaure Bleioxyd erst mit Schwefelsäure enthaltendem Wasser, dann mit (besonders aufzufangendem) Weingeist aus, wägt es und prüft es auf seine Reinheit, indem man es mit einer etwas freies Ammoniak enthaltenden Lösung von essigsaurem Ammon kocht. Bliebe auch bei wiederholtem Auskochen damit ein unlöslicher Rückstand, so wäre derselbe vom schwefelsauren Bleioxyd abzuziehen und weiter zu prüfen.

7. Die in 6 erhaltene, vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung bringt man auf 2 *l*, mischt, bringt in 4 Kochflaschen von etwa $1^1/_2$ *l* Inhalt je $^1/_2$ *l***) der Lösung, verdünnt den Inhalt jeder Koch-

*) Diese Zeitschrift **18**, 264.

**) Der Grund, weshalb ich die in jede Kochflasche kommende Flüssigkeit zu messen rathe, ist der, dass beim Verunglücken des Inhaltes einer Kochflasche nicht die ganze Arbeit verloren ist.

flasche mit etwa $^1/_2$ *l* Wasser, bringt in jede der vier Kochflaschen 50 *cc* Salzsäure von 1,12 spec. Gew., erwärmt auf etwa 70° C. und fällt das Kupfer etc. mit Schwefelwasserstoff. Den Inhalt der vier Kochflaschen bringt man nach dem Erkalten in eine gewogene, etwa 6 *l* haltende Flasche mit Glasstopfen, spült die Kochflaschen wiederholt mit Schwefelwasserstoffwasser nach, so dass deren Inhalt vollständig in die grosse Flasche gelangt, mischt genau und wägt die Flasche. Zieht man von dem Gesammtgewicht das der leeren Flasche und das des Schwefelkupfers, dessen Menge man aus der des Kupfers berechnet, ab, so erhält man das Gewicht der in der Flasche vorhandenen Lösung. Nach dem Absitzen zieht man die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit so weit als möglich ab, wägt die Flasche mit dem Niederschlage und dem Reste der Lösung und erfährt so die Menge der abgezogenen Flüssigkeit. Man filtrirt dieselbe, verdampft sie in einer Porzellanschale, bis die Schwefelsäure zum bei weitem grössten Theil entwichen ist, erhitzt zuletzt mit etwas Salpetersäure, versetzt mit Ammon, filtrirt, löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt wieder mit Ammon und bestimmt in dem Niederschlag etwa vorhandenes Eisen am besten in der Art, dass man dasselbe erst aus mit Weinsteinsäure und Ammon versetzter Lösung mittelst Schwefelammoniums fällt und dann das Schwefeleisen in gewohnter Art in Eisenoxyd überführt. Aus dem Filtrate fällt man nach Zusatz von essigsaurem Ammon und nach dem Ansäuern mit Essigsäure Nickel, Kobalt und Zink, wenn diese Metalle vorhanden. Dieselben sind wie üblich zu bestimmen und zu trennen. Die erhaltenen Mengen Eisen, Nickel, Kobalt und Zink sind schliesslich, da sie nur aus einem Theil der Lösung stammen, vom Theil auf's Ganze zu berechnen.

8. Zu dem Niederschlage sammt dem Reste der Lösung, welche in der grossen Flasche geblieben sind, setzt man Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, dann eine etwas Zweifach-Schwefelalkalimetall enthaltende Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium in genügender Menge, so dass sicher alles Schwefelantimon und Schwefelarsen gelöst werden kann, und erwärmt längere Zeit gelinde. Man verdünnt alsdann mit Wasser stark, mischt, wägt, hebt die Flüssigkeit so weit als möglich ab, wägt die Flasche mit dem Niederschlag und dem Reste der Lösung und erfährt so wieder die Menge der abgehobenen Flüssigkeit. Man filtrirt dieselbe, säuert sie mit Salzsäure an und lässt absitzen. Aus der in 7 gegebenen Darlegung folgt,

dass man die Kupfermenge leicht berechnen kann, von welcher die aus der Schwefelalkalimetall enthaltenden Lösung gefällten Schwefelmetalle der sechsten Gruppe stammen. Da dieselben mit viel überschüssigem Schwefel gemengt sind, filtrirt man den Niederschlag nach dem Absitzen, wäscht ihn aus, behandelt ihn noch feucht mit Brom enthaltender Salzsäure, verdünnt, filtrirt, versetzt mit Ammon, bis die Lösung farblos geworden, dann nach längerem gelindem Erwärmen mit Salzsäure. Aus der klaren Lösung fällt man jetzt die Metalle der sechsten Gruppe mit Schwefelwasserstoff und trennt sie wie in 4 angegeben. Die erhaltenen Mengen sind vom Theil auf's Ganze zu berechnen.

9. Den in 8 von der die Hauptmenge der Schwefelalkalimetalle enthaltenden Flüssigkeit getrennten Niederschlag von Schwefelkupfer bringt man jetzt auf das Filter, durch welches man die Flüssigkeit filtrirt hat, wäscht ihn mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium enthaltendem Wasser aus, löst ihn dann in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, filtrirt, verdampft die Lösung unter Zusatz überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt die Salzmasse mit Wasser auf und filtrirt. Den unlöslichen Rückstand, in welchem alles Wismuth als basisches Chlorwismuth enthalten ist, löst man in Salzsäure, fügt Kalilauge zu bis die Flüssigkeit alkalisch ist, dann Cyankalium in einigem Ueberschuss und Schwefelkalium. Es scheidet sich das Wismuth als Schwefelwismuth aus, während das noch beigemischte Kupfer gelöst bleibt. Da das Schwefelwismuth etwas Schwefelnickel enthalten kann, löst man es in Salpetersäure, fällt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das nun reine Schwefelwismuth entweder als solches, oder indem man es in Wismuthoxyd überführt.

10. 400 *cc* der in 1 erhaltenen Lösung, entsprechend 20 *g* Kupfer, versetzt man mit Ammon, bis der grösste Theil der freien Salpetersäure abgestumpft ist, dann mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Baryt und lässt längere Zeit an einem warmen Orte stehen. Enthält das Kupfer irgend erhebliche Spuren von schwefliger Säure (als solche ist etwa vorhandener Schwefel im Werkkupfer enthalten, Hampe*), so entsteht ein geringer Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher abzufiltriren und zu bestimmen ist. Sehr geringe Mengen schwefliger Säure lassen sich aber auf diese Weise nicht entdecken, weil schwefelsaurer Baryt in der Lösung des salpetersauren Kupferoxyds

*) Diese Zeitschrift 13, 222.

nicht ganz unlöslich ist. Zur Ermittelung sehr geringer Mengen muss man daher das Kupfer nach Hampe*) im Chlorstrome behandeln. Ich erinnere daran, dass man bei Herstellung des Apparates die Verwendung vulkanisirten Kautschuks ganz und gar ausschliessen muss.

11. 400 *cc* der in 1 erhaltenen Lösung, entsprechend 20 *g* Kupfer, verdampft man wiederholt mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu entfernen, verdünnt mit etwa 1200 *cc* Wasser, fällt bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff, bringt das Ganze in eine gewogene, etwa 2 *l* fassende Flasche, spült nach, mischt und wägt. Man lässt absitzen, zieht so viel als möglich von der überstehenden Flüssigkeit ab, wägt die Flasche mit dem Niederschlage und dem Reste der Lösung und erfährt so, welcher Kupfermenge die abgehobene Flüssigkeit entspricht (vergl. 7). Man filtrirt diese, dampft dieselbe unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure auf einen kleinen Rest ein und bestimmt etwa darin enthaltene, aus einem Phosphorgehalt des Kupfers stammende Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung wie üblich.

12. In Betreff der Bestimmung des im Werkkupfer enthaltenen Sauerstoffs, sowie der Ermittelung der Verbindungsformen, in welchen die fremden Elemente im Werkkupfer enthalten sind, verweise ich auf die von Hampe (a. a. O.) angegebenen Methoden.

Zur Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid.

Von

R. Fresenius.

Die nachfolgende Mittheilung ist kein Beitrag zu der in den letzten Jahren viel erörterten Frage, in welcher Weise man das Kali am genauesten als Kaliumplatinchlorid bestimmt, sondern sie bezieht sich darauf, welches Verhältniss zwischen Kaliumplatinchlorid und Chlorkalium man nach der neuen Bestimmung des Platinäquivalentes durch Seubert**) bei Analysen zu Grunde zu legen hat. Ich bin zu der Mittheilung durch eine directe Anfrage von Seiten einer der grossen Chlorkalium-Fabriken in Leopoldshall-Stassfurt veranlasst, und man erkennt auf den ersten Blick, dass die Entscheidung der Frage von der allergrössten Bedeutung für die Kalisalz-Fabriken ist.

*) Diese Zeitschrift **13**, 223.

) Annal. d. Chem. **207, 1. — Diese Zeitschr. **21**, 155.

Selbstverständlich lässt sich die wichtige Frage nicht kurzer Hand entscheiden, welches Aequivalent des Platins das richtige sei, ob das von Berzelius, von Andrews oder von Seubert ermittelte, aber darum handelt es sich auch im vorliegenden Falle nicht; es gilt vielmehr zu entscheiden, welchen Gehalt an Chlorkalium das Kaliumplatinchlorid hat, welches man bei Ausführung der Kalibestimmungen, beziehungsweise bei Trennung des Kalis vom Natron, factisch erhält und das nach den übereinstimmenden Angaben von Andrews, von Stas und von Seubert Verknisterungswasser enthält, welches sich selbst durch Trocknen bei einer 100° weit übersteigenden Temperatur nicht entfernen lässt. Man kann diese Thatsache missfällig betrachten, auch danach streben, eine bessere Abscheidungs- und Bestimmungsform des Kalis zu finden; so lange wir aber dasselbe noch als Kaliumplatinchlorid abscheiden und wägen, muss man es nehmen, wie es eben ist und mit dem geringe Mengen von Verknisterungswasser enthaltenden Doppelsalze rechnen.

Nach Berzelius*), der das zur Aequivalentbestimmung verwandte Kaliumplatinchlorid im Strome von Chlorgas stark trocknete, enthalten

100 Kaliumplatinchlorid 30,58 Chlorkalium.

Nach dem Platinäquivalent von Andrews**), der das von ihm verwandte Kaliumplatinchlorid bei 105° C. im Vacuum trocknete und der jedenfalls von dem Wassergehalte des Kaliumplatinchlorids genaue Kenntniss hatte, denn er gab an, dass dasselbe — bei einer 100° C. bedeutend übersteigenden Temperatur getrocknet — noch 0,0055 seines Gewichtes an Wasser einschliesse, enthalten

100 Kaliumplatinchlorid 30,51 Chlorkalium.

Dieses Verhältniss hatte ich in die fünfte Auflage meiner Anleitung zur quantitativen Analyse aufgenommen.

In der sechsten findet sich das jetzt meist bei den Berechnungen benutzte: 100 Kaliumplatinchlorid: 30,56 Chlorkalium.

Es ist abgeleitet aus dem Berzelius'schen Platinäquivalent 98,59 (nach der Berechnung von Watts***). — Seubert†) fand in 100 Theilen wasserfreien Kaliumplatinchlorids

im Minimum 30,621, im Maximum 30,728, im Mittel 30,685 Chlorkalium.

*) Dessen Lehrbuch der Chemie, übersetzt von Wöhler **5**, 118.

) Annal. d. Chem. u. Pharm. **85, 255.

***) Diese Zeitschrift **9**, 156.

†) Annal. d. Chem. **207**, 31.

Aus dem von ihm ermittelten Atomgewicht 194,46 (H = 1, — Θ = 15,96, — K = 39,032, — Cl = 35,365) berechnet sich dagegen im Kaliumplatinchlorid ein Gehalt an Chlorkalium von 30,697 *) (a. a. O. S. 44).

Prüfen wir nun, welches von diesen Verhältnissen für Kalibestimmungen das richtigere ist, unter Zugrundelegung der sehr zahlreichen Bestimmungen, welche aus neuerer Zeit vorliegen.

1. Kretschy **) fand bei 10 Versuchen, bei denen er meist kleinere Mengen von Chlorkalium von grösseren Quantitäten Chlornatrium trennte, und die deshalb für die hier zu entscheidende Frage weniger maassgebend sind, durch Wägung des Kaliumplatinchlorids 8 mal etwas zu viel und nur 2 mal etwas zu wenig Chlorkalium. Seine Berechnung stützte sich auf das dem Andrews'schen Platinäquivalent entsprechende Verhältniss 100 : 30,51. Hätte er 100 : 30,56 angenommen, so wären die Differenzen grösser und bei den Verhältnissen, welche sich nach Seubert berechnen, 100 : 30,685, beziehungsweise 100 : 30,697, noch grösser geworden.

2. In dem »Report on the methods employed in the estimation of potash and phosphoric acid in commercial products and on the mode of stating the results ***)« finden sich sehr viele mittelst Platinchlorids ausgeführte Bestimmungen des Kalis und Trennungen des Kalis von Natron. Dieselben sind theils nach dem in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Auflage, angegebenen Verfahren, theils nach modificirter Methode ausgeführt. Ich greife von den vielen Versuchen die Bd. 35 auf S. 269 (Tafel II) angeführten heraus. Dieselben, unter Anwendung reinen Chlorkaliums und unter Verwendung eines geringen Ueberschusses von Platinchlorid erhalten, gaben — nach meiner Methode ausgeführt — bei 7 Versuchen im Maximum 100,30, im Minimum 99,85, im Mittel 100,06 % Chlorkalium, — und — nach Frank und Ber-

---

*) Der von David Lindo (Chem. News Vol. 44 No. 1137, S. 131) unter Annahme des Seubert'schen Atomgewichts für Platin 194,46 berechnete Factor 0,3073 ist etwas zu hoch, weil bei seiner Berechnung übersehen wurde, dass sich die Seubert'sche Atomgewichtszahl 194,46 nicht auf Sauerstoff = 16, sondern auf Sauerstoff = 15,96, Kalium = 39,032 und Chlor = 35,365 bezieht.

) Diese Zeitschrift **15, 50.

***) Report of a committee of Section B, British association, consisting of E. C. C. Stanford, James Dewar, Alfr. E. Fletcher, E. W. Parnell, T. R. Ogilvie and Alfr. H. Allen (Secretary). Drawn up by Alfr. H. Allen. Chem. News 1877, Bd. **35** No. 917 u. 918 u. Bd. **36** No. 920, 922 u. 923.

rand's Methode (unter Benutzung von 98procentigem Alkohol) ausgeführt — bei 6 Versuchen im Maximum 100,25, im Minimum 99.90, im Mittel 100,09 % Chlorkalium.

Bei den Berechnungen ist das Verhältniss

100 Kaliumplatinchlorid: 30,56 Chlorkalium benutzt.

3. Zuckschwerdt und West*) erhielten bei Ausführung der Kalibestimmung in reinem Chlorkalium nach meiner Methode wie nach der in Stassfurt üblichen und bei der gleichen Annahme (100 : 30,56) ebenfalls fast absolut genaue Resultate und zwar bei Anwendung meiner Methode in 2 Versuchen 100,013 und 100,005 und bei Anwendung der Stassfurter Methode in 10 Versuchen im Maximum 100,11, im Minimum 99,90, im Mittel 100,023.

4. David Lindo**) erhielt bei 27 Bestimmungen des Kaligehaltes in Chlorkalium (a. a. O. No. 1133 S. 87) unter derselben Annahme (100:30,56) im Mittel 100,00 (Minimum 99,75, Maximum 100,26) und bei 19 Trennungen von Chlorkalium und Chlornatrium (a. a. O. S. 97) im Mittel 100,05 (Maximum 100,13, Minimum 99,98). Er wandte bei der Ueberführung des Chlorkaliums in Kaliumplatinchlorid auf 1 Gewichtstheil Chlorkalium etwa 2 Gewichtstheile Platin in Form von Platinchlorid und 80 procentigen Weingeist an. Bei den Trennungen wurden verschiedene Modificationen in der Ausführung angewandt. Die oben erwähnten Resultate sind nach der (später im Berichte zu besprechenden) von Lindo schliesslich als beste angenommenen Methode bestimmt.

5. Um aber meine Schlussfolgerung nicht blos auf von Anderen erhaltene Resultate zu gründen, habe ich unter meiner steten Mitwirkung zwei Bestimmungen des Chlorkaliumgehaltes in chemisch reinem Chlorkalium und zwei Trennungen des Chlorkaliums von Chlornatrium mittelst Platinchlorids mit grösster Sorgfalt nach der von mir in dieser Zeitschrift **16**, 63—65 angegebenen Methode ausführen lassen und dabei namentlich auch den Einfluss längeren Trocknens des Kaliumplatinchlorids bei 130° C. genauer studirt. Ich bemerke, dass das Chlorkalium aus kohlensaurem Kali dargestellt war, welches man durch Glühen chemisch reinen Weinsteins erhalten hatte, und dass vollkommen reines Platinchlorid zur Verwendung kam. Da letzteres zu der concentrirten Chlorkaliumlösung gesetzt wurde, erhielt man das Kaliumplatinchlorid als ein

*) Diese Zeitschrift **20**, 186.

**) Chem. News 1881, No. 1133, 1134, 1135 u. 1137.

feinkrystallinisches, schön gelbes Pulver. Das Trocknen geschah im Luftbade in einer kleinen Platinschale. Dieselbe wurde nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Zur Berechnung diente das Verhältniss 100 Kaliumplatinchlorid = 30,56 Chlorkalium.

Versuch I.

1,0378 *g* Chlorkalium lieferten Kaliumplatinchlorid:

				Proc. Chlorkalium
Nach zweistündigem	Trocknen	bei 130° C.	3,4186 *g*	= 100,67
« siebenstündigem	«	«	3,4096 «	= 100,40
« zwölfstündigem	«	«	3,4037 «	= 100,23
« einundzwanzigstündigem	«	«	3,4022 «	= 100,19
« dreissigstündigem	«	«	3,3993 «	= 100,10

Versuch II.

0,9563 *g* Chlorkalium lieferten Kaliumplatinchlorid:

				Proc. Chlorkalium
Nach zweistündigem	Trocknen	bei 130° C.	3,1426 *g*	= 100,42
« siebenstündigem	«	«	3,1344 «	= 100,16
« zwölfstündigem	«	«	3,1306 «	= 100,04
« einundzwanzigstündigem	«	«	3,1291 «	= 100,00
« dreissigstündigem	«	«	3,1271 «	= 99,93

Versuch III.

0,9490 *g* Chlorkalium unter Zusatz von 0,1189 *g* Chlornatrium lieferten Kaliumplatinchlorid:

				Proc. Chlorkalium
Nach fünfstündigem	Trocknen	bei 130° C.	3,1114 *g*	= 100,19
« achtstündigem	«	«	3,1088 «	= 100,11
« elfstündigem	«	«	3,1066 «	= 100,04
« vierzehnstündigem	«	«	3,1061 «	= 100,02
« zwanzigstündigem	«	«	3,1053 «	= 100,00

Versuch IV.

0,6812 *g* Chlorkalium unter Zusatz von 0,4524 *g* Chlornatrium lieferten Kaliumplatinchlorid:

				Proc. Chlorkalium
Nach fünfstündigem	Trocknen	bei 130° C.	2,2320 *g*	= 100,13
« achtstündigem	«	«	2,2304 «	= 100,06
« elfstündigem	«	«	2,2286 «	= 99,98
« vierzehnstündigem	«	«	2,2284 «	= 99,97
« zwanzigstündigem	«	«	2,2277 «	= 99,94

Es liegt somit nach allen diesen Resultaten nicht der geringste Grund vor, bei der Berechnung des Chlorkaliums aus dem bei 130° C. bis zu constantem Gewichte getrockneten Kaliumplatinchlorid ein anderes Verhältniss als das 100:30,56 zu Grunde zu legen, und wer das Verhältniss 100:30,685, wie es sich aus den von Seubert ausgeführten Analysen des wasserfreien Kaliumplatinchlorids ergibt, oder das 100:30,697, wie es sich aus dem von Seubert ermittelten Atomgewicht des Platins berechnet, anwenden wollte, der müsste sich bewusst sein, dass er die Chlorkaliumgehalte zu hoch findet. In welchem Maasse dies der Fall, lehren die folgenden Berechnungen:

Gramm Kaliumplatinchlorid				Gramm Chlorkalium
3,2723	×	0,30560	=	1,0000
3,2723	×	0,30685	=	1,0041
3,2723	×	0,30697	=	1,0045

Der aus dem Andrews'schen Platinäquivalent sich ableitende Factor gibt

3,2723 × 0,3051 = 0,9984.

In einer späteren Mittheilung werde ich die Resultate eben im Gange befindlicher Versuche mittheilen, welche darauf gerichtet sind zu entscheiden, ob sich nicht durch Trocknen des Kaliumplatinchlorids bei höherer Temperatur die Dauer des Trocknens bis zu constantem Gewichte unbeschadet der Genauigkeit der Bestimmungen abkürzen lässt.

Zur Glycerinbestimmung in Süssweinen.

Von

Dr. **Eugen Borgmann.**

Jeder, der sich mit Weinuntersuchungen häufiger zu beschäftigen hat, wird die Beobachtung gemacht haben, dass es sehr schwer ist, den Glyceringehalt eines Weines, welcher noch viel unvergohrenen Zucker enthält, richtig zu bestimmen.

Während die Reichardt'sche von Neubauer und mir*) verbesserte Methode bei zuckerfreien Weinen sehr befriedigende Resultate liefert, lässt dieselbe uns bei zuckerhaltigen Weinen im Stich. Der Zucker wird bei der Behandlung mit Kalk in Zuckerkalk umgewandelt, der sich so fest an die Wandungen der Schalen ansetzt, dass er nur

*) Diese Zeitschrift 17, 442.

mit grosser Mühe davon zu entfernen ist. Aus diesem Grunde wende ich folgende kleine Modification der Reichardt'schen Methode schon längere Zeit mit Erfolg an, wenn es sich darum handelt, eine Glycerinbestimmung in einem zuckerhaltigen Weine vorzunehmen.

100 *cc* Wein werden in einer Porzellanschale mit etwas Quarzsand auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende syrupartige Masse zieht man sodann nach und nach mit einem abgemessenen Volumen absoluten Alkohols (100—150 *cc* je nach dem Zuckergehalt) aus und vereinigt die Auszüge in einem geräumigen Glaskolben. Hierzu fügt man auf 1 Theil des angewandten Alkohols $1^1/_2$ Theile Aether, schüttelt gut durch und lässt die Masse so lange ruhig stehen, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. An dem Boden hat sich der grösste Theil des Zuckers als syrupartige Masse abgesetzt, während in der Alkohol-Aetherlösung das ganze Glycerin vorhanden ist. Man giesst die klare Lösung von dem Bodensatz ab, was sich leicht vollkommen bewerkstelligen lässt, und spült letzteren noch einigemal mit geringen Mengen eines Gemisches von 1 Theil Alkohol und $1^1/_2$ Theil Aether nach. Die vereinigten Lösungen destillirt man sodann ab, bringt den Rückstand mit Hülfe von etwas Wasser in eine Porzellanschale und verfährt damit gerade so, wie mit einem eingedampften, nicht zuckerhaltigen Wein nach der von Neubauer und mir früher beschriebenen Methode.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Die Trennung der verschiedenen Mineralien eines Gesteines kann bekanntlich mit Hülfe geeigneter Flüssigkeiten ausgeführt werden, in welchen die schwereren Theile untersinken, während die leichteren oben schwimmen.*) Natürlich ist zur Trennung mehrerer Mineralien, die sämmtlich hohe specifische Gewichte haben, auch eine Flüssig-

*) Vergl. diese Zeitschr. **20**, 92 u. 391.

keit von grosser Dichte erforderlich. Daniel Klein*) macht darauf aufmerksam, dass das von ihm dargestellte borwolframsaure Cadmiumoxyd, da es sich sehr leicht in Wasser zu einer Flüssigkeit von hohem specifischem Gewichte (bis zu 3,28) löst, zur Herstellung einer solchen Trennungsflüssigkeit sehr geeignet ist.

Spectroskopische Notizen hat C. A. Young**) veröffentlicht. Er theilt darin hauptsächlich mit, dass es in vielen Fällen durch Anwendung einer genügenden Dispersion gelingt, solche Spectrallinien, von denen man bisher glaubte, sie gehörten mehreren Elementen an, in verschiedene, für jedes Element selbstständige Linien zu trennen.

Selbstverständlich sind damit die theoretischen Schlussfolgerungen, die namentlich Lockyer aus der bisher angenommenen Coincidenz der Linien gezogen hatte, ihrer Grundlage beraubt.

Auch G. D. Liveing und J. Dewar***) haben im Anschluss an die Arbeit von Young Untersuchungen in der gleichen Richtung gemacht, deren Resultate vollständig mit denen von Young übereinstimmen.

Verbesserungen an Spectroskopen. Um Spectrallinien, resp. ihren Winkelabstand, zu messen, bedient man sich vielfach des Fadenkreuzes. Wenn das Spectrum sehr lichtschwach ist, kann man jedoch die Fäden schlecht erkennen. Für solche Fälle schlägt H. C. Vogel†) vor, zwei einander gegenüber stehende Spitzen anzuwenden, die auch bei ziemlich geringer Lichtintensität noch deutlich sichtbar sind.

Bei noch lichtschwächeren Spectren erzeugt der Verfasser mit Hülfe eines besonders hergerichteten total reflectirenden Prismas und einer äusseren Lichtquelle eine feine Lichtlinie, auf die man die Spectrallinien einstellen kann. Statt der äusseren Lichtquelle hat Vogel auch mit gutem Erfolg eine im Innern des Apparates angebrachte phosphorescirende Substanz††) angewandt, welche man ja neuerdings in so viel vollkommenerer Art herzustellen gelernt hat.

In einer anderen Mittheilung macht H. C. Vogel†††) auf die Vorzüge aufmerksam, welche die Gitter vor den Prismen zur Erzeugung

*) Compt. rend. 93, 318. — Bull. de la societé chim. 35, 492.

**) American Journal of sciences and arts 20, 353. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. 5, 127.

***) Procced Roy. Soc. 32, 225. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. 5, 741.

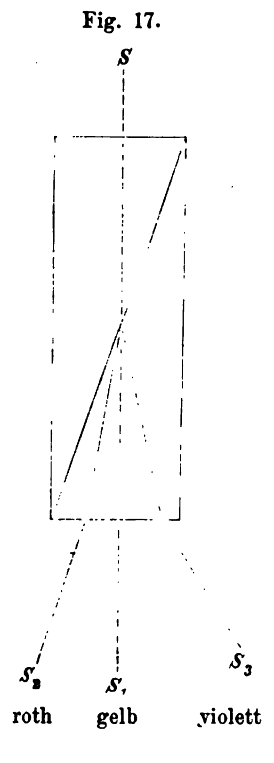
†) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1, 20.

††) Selbstleuchtende Fadenkreuze für Fernrohre hat C. Bohn angegeben (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 2, 12).

†††) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1, 49.

von Spectren besitzen. Der Hauptgrund, warum die Gitter namentlich auch für feinere Apparate bis jetzt noch fast gar nicht angewandt worden sind, ist der, dass es bisher kaum möglich war, Gitter von der Feinheit und Gleichmässigkeit zu erhalten, welche für die gewünschte Lichtintensität nöthig sind. Der Verfasser weist nun darauf hin, dass neuerdings von Wanschaff in Berlin sowohl Glas- als auch Metallgitter hergestellt werden, die sich zu diesem Zwecke sehr gut eignen. So theilt er z. B. mit, dass er einen solchen Spectralapparat mit einem Metallspiegel mit Wanschaff'scher Theilung besitze, welcher fast ebenso wirksam sei, als ein grosser Apparat mit 5 Rutherford'schen Prismen.

Fig. 17.



K. W. Zenger*) hat eine neue Prismencombination für geradsichtige Spectroskope angegeben. Dieselbe ist in Fig. 17 veranschaulicht. Sie besteht aus zwei Prismen von genau gleich grossem, brechendem Winkel, die mittelst Canadabalsams mit den Hypotenusenflächen auf einander gekittet sind und demnach zusammen ein Parallelepipedon darstellen. Die Substanzen für diese Prismen werden so gewählt, dass der Brechungsexponent für Natriumlicht bei beiden gleich ist, während die Brechungsexponenten der rothen und der violetten Strahlen möglichst von einander abweichen.**)

Das Parallelepiped wird so gestellt, dass die langen Kathetenflächen parallel der Achse des Instrumentes sind. Ein in dieser Richtung einfallender weisser Lichtstrahl S (Fig. 17) fällt also senkrecht auf eine

*) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **1**, 263.

) Da es nicht leicht ist, zwei feste Körper zu finden oder herzustellen, die diesen Anforderungen entsprechen, so benutzt der Verfasser eine Combination von einem Glas- oder Quarzprisma mit einem Hohlprisma, in welches er eine Flüssigkeit von der gewünschten, zu dem anderen Material passenden Brechungsfähigkeit bringt. Findet sich keine einfache Flüssigkeit von dieser Eigenschaft, so kann man doch leicht durch Mischung mehrerer Substanzen eine geeignete Flüssigkeit erhalten. Verfasser benutzt z. B. ein Gemisch von Benzol, Anethol und Alkohol. (Compt. rend. **92, 1505.)

der kurzen Kathetenflächen und geht ungebrochen bis zur Trennungsschicht beider Prismen. Hier geht das Licht von der Brechbarkeit der D-Linie (S_1) ungebrochen weiter, während die weniger brechbaren Strahlen (S_2) nach der einen, die stärker brechbaren (S_3) nach der anderen Seite abgelenkt werden. Beim Austritt in die Luft werden beide Strahlen noch etwas stärker abgelenkt, so dass die Dispersion noch grösser wird.

Durch dieses Dispersionsparallelepiped erreicht man gegenüber den anderen Einrichtungen mit mehreren Prismen eine grosse Dispersion und eine nur sehr unbedeutende Schwächung der Lichtintensität.

Zum Wägen von Filtern mit Niederschlägen bedient sich C. Gilbert*) statt der sonst üblichen Uhrgläser oder Wägefläschchen eines kleinen Hohlconus aus dünnem, vernickeltem Kupferblech, dessen Winkel 60° beträgt, so dass das Filter genau die Form beibehält, die es im Trichter gehabt hat. Zum Trocknen stellt der Verfasser die Filter ohne Trichter auf kleine, hohle Porzellancylinderchen und setzt sie nur für die Zeit des Erkaltens und Wägens in den Blechconus. Dieser hat einen nach aussen umgebogenen und eben abgedrehten Rand, so dass er durch eine aufgelegte, leichte Spiegelglasscheibe luftdicht geschlossen werden kann. Die Glasscheibe wird durch ein an dem Conus befestigtes, federndes Neusilberstreifchen festgehalten, welches ausserdem dazu dient, den Apparat mit Hülfe eines geeigneten Drahtes an dem Haken der Wage aufzuhängen.

Um das specifische Gewicht von Gasen zu bestimmen, misst M. Th. Edelmann**) den Druck, den gleich hohe Säulen verschiedener Gase auf eine dünne Metallmembran ausüben und der sich in der Durchbiegung derselben zu erkennen gibt. Man füllt mit der nöthigen Vorsicht ein und dasselbe oben offene Glasrohr mit den verschiedenen Gasen und setzt das untere Ende dieses Rohres in Verbindung mit einer breiten und niedrigen Manometerbüchse, die ganz nach dem Princip des Aneroidbarometers eingerichtet ist.

Die gewellte Blechmembran derselben wird nun je nach der Schwere der Gassäule etwas nach oben oder unten gebogen werden und diese Ausbiegung lässt sich mit Hülfe eines Fernrohres und eines auf einem Fühlhebel befestigten, total reflectirenden Prismas mit ausserordentlicher Schärfe messen, so dass man noch Druckunterschiede von weniger als ein Millionstel Atmosphäre bestimmen kann.

---

*) Repertorium der analytischen Chemie 1, 264. Vom Verfasser eingesandt.

**) Carls Repertorium f. Experimentalphysik 17, 261.

Volumenometer, Instrumente zur Ermittelung des specifischen Gewichtes solcher Körper, die sich nicht in einer Flüssigkeit abwägen lassen, sind vor kurzem von Tschaplowitz*) und von Rüdorff**) angegeben worden. A. Paalzow***) hat nun ebenfalls einen derartigen Apparat construirt, der den beiden genannten, namentlich dem von Tschaplowitz, in vieler Beziehung sehr ähnlich ist, sich aber entschieden einfacher und bequemer handhaben lässt.

Ausser in der äusseren Form unterscheidet sich der Apparat von dem von Tschaplowitz nur dadurch, dass das obere und untere Ende des a. a. O. mit B bezeichneten Gefässes mit je einer Marke versehen ist, dass der Hahn d wegfällt und dafür der Kautschukschlauch mit Trichterrohr, den Tschaplowitz nur zum Füllen des Apparates anfügt, bleibend an der Röhre C befestigt ist. Auf diese Art bleibt das Quecksilber immer in dem Apparat und man kann den Stand desselben in der Röhre C durch einfaches Heben oder Senken des Trichterrohres beliebig variiren. Zu Anfang des Versuches lässt man das Quecksilber bis zur oberen Marke von B steigen, schliesst dann das Gefäss A mit dem Deckel, senkt nun das Trichterohr, bis das Quecksilber die untere Marke von B erreicht hat, und liest ab, wie viel tiefer das Quecksilber in dem Trichterrohre steht als in C. Aus der Druckabnahme und der Volumenvermehrung der Luft um den ein für allemal bekannten Inhalt von B ergibt sich das Volumen der anfangs in A vorhanden gewesenen Luft. Führt man diese Bestimmung einmal aus, indem man A leer lässt und einmal, indem man die Substanz hineinbringt, deren Volumen man bestimmen will, so ergibt sich dieses aus der Differenz der in beiden Fällen in A vorhandenen Luftmengen.

Wasser- und Dampfluftpumpen nach Systemen, die von den bisher üblichen im Princip abweichen, sind in letzter Zeit einige angegeben worden. Thomas Bayley†) benutzt gleichzeitig einen Dampf- und einen Wasserstrahl und bewirkt dadurch, dass in einem Zwischengefässe abwechselnd ein geringer Ueberdruck gegenüber der Atmosphäre und eine starke Luftverdünnung eintritt. Durch ein Ventil steht das zu evacuirende Gefäss immer in dieser zweiten Phase mit dem Zwischengefäss in Verbindung. Die Einrichtung ist aus Fig. 18 zu ersehen.

*) Diese Zeitschrift **18**, 440.

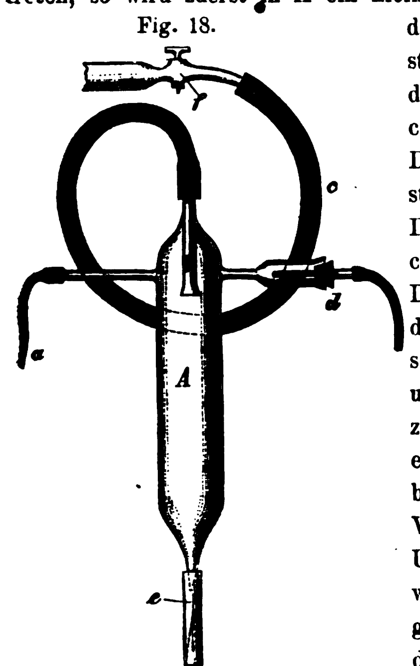
) Diese Zeitschrift **18, 447.

***) Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **13**, 322.

†) Chem. News **42**, 286.

In das Zwischengefäss A führen 4 Glasröhren a, b, d und e. Durch diese steht es in Verbindung mit einem Dampferzeuger durch a, mit der Wasserleitung durch b, welches mit dem Schlauch c an den Hahn f angefügt ist; d, das mit einem sich nur nach innen öffnenden Bunsen'schen Kautschukventil*) versehen ist, führt nach dem zu evacuirenden Gefässe, während e mit der äusseren Luft in Verbindung steht, aber gleichfalls mit einem Bunsen'schen Ventil versehen ist; dieses öffnet sich nach aussen. Lässt man durch a Dampf von mässigem Druck eintreten, so wird zuerst in A ein kleiner Ueberdruck entstehen, ehe sich das Ventil e öffnet und Dampf ausströmt. Lässt man nun durch Oeffnen des Hahnes f Wasser in den Schlauch c fliessen, so wird dieses durch den Dampfdruck einen Moment lang gestaut. Dann aber überwindet es den Dampfdruck, gelangt nach A und condensirt den dort befindlichen Dampf. Nun entsteht ein luftverdünnter Raum, das Ventil bei e schliesst sich, das bei d öffnet sich und die Pumpe saugt Luft aus dem zu evacuirenden Gefäss. Durch die eintretende Luft und den ununterbrochenen Zufluss von Dampf und Wasser entsteht nun bald wieder ein Ueberdruck in dem Gefäss A, durch welchen Wasser und Luft aus e ausgetrieben werden und nun setzt sich das Spiel des Apparates in der angegebenen periodischen Weise fort.

Fig. 18.



Die Pumpe ist hauptsächlich für die Fälle bestimmt, in denen weder eine genügende Fallhöhe, noch auch Wasser von starkem Druck vorhanden ist.

F. de Romilly**) beschreibt zwei neue Apparate, um mit Hülfe

*) Die Einfügung eines solchen Rückschlagsventils hat Robert Otto (Archiv d. Pharm. [3 R.] 17, 359) auch für Wasserluftpumpen gewöhnlicher Construction empfohlen.

**) Compt. rend. 92, 1506.

von strömendem Wasser (resp. Quecksilber) einen Luftstrom zu erzeugen, wodurch sich dann sowohl eine Verdünnung als auch eine Comprimirung der Luft erreichen lässt.

Den ersten dieser Apparate nennt der Verfasser Pnèole. Derselbe besteht aus einem weiteren Gefässe, in das 3 Röhren einmünden und zwar ein engeres von unten, ein etwas weiteres von oben, genau senkrecht über dem vorigen, und ein drittes von der Seite. Das Wasser, welches einen starken Druck haben muss, springt aus dem unteren Verticalrohr empor, durch das weitere Gefäss hindurch, bis in das weitere obere Verticalrohr. Aus diesem kann es nicht wieder nach unten abfliessen, weil es durch die Gewalt des immer wieder von unten her nachspringenden Wasserstrahls daran gehindert wird. Um es abzuleiten, dient vielmehr ein an dieses obere Verticalrohr seitlich angesetztes Abflussrohr. Es bleibt auf diese Art, so lange der Wasserstrahl springt, in dem oberen Rohre eine Wassersäule stehen. Da dieselbe nun breiter ist, als der gegen sie gerichtete Wasserstrahl, so wird dieser beim Eindringen in die Wassersäule Luft mitreissen, ebenso wie auch beim Einströmen eines von oben kommenden Strahles in eine Wasserfläche stets Luft mitgerissen wird, welche man in Blasen nach oben entweichen sieht. Da aber bei der Pnèole die Luft von unten her eingeführt wird, so kann sie nicht wieder rückwärts entweichen, sondern sie steigt in der Wassersäule auf und es entsteht über derselben in dem oberen Rohre *) ein Luftstrom. Diese Luft wird nun von dem Wasserstrahl aus dem weiteren Mittelgefässe genommen, dort muss also ein luftverdünnter Raum entstehen. Verbindet man nun durch das seitliche Rohr, welches in dieses Mittelgefäss führt, irgend einen auszupumpenden Raum mit demselben, so wird auch dort Luftverdünnung eintreten.

Der Apparat, den man auf den ersten Anblick für eine umgekehrte gewöhnliche Wasserluftpumpe halten möchte, ist davon doch in vieler Hinsicht verschieden und hat namentlich in Bezug auf die Wirksamkeit den Vorzug, dass der Gang des Apparates ganz unabhängig von dem Druck der Luft in dem zu evacuirenden (resp. unter stärkeren Druck zu setzenden) Raum ist und deshalb auch bei starken Schwankungen dieses Druckes ganz gleichmässig bleibt.

Die Wirkung soll nach der Angabe des Verfassers ausgezeichnet

*) Dieses steht entweder mit dem Gefäss, in dem Luft comprimirt werden soll, in Verbindung, oder ist, wenn der Apparat zum Saugen dient, einfach oben offen.

sein; mit Quecksilber soll der Apparat ein eben so vollständiges Vacuum wie ein Barometer liefern und bei Anwendung von Wasser soll nur ein der Tension des Wasserdampfes entsprechender Druck übrig bleiben.

Das zweite Instrument nennt der Verfasser Spirelle. Es ist ein am einen Ende geschlossenes Rohr, das in seiner Längsrichtung mit einem Spalt versehen ist. Dieses Rohr legt man nun in der Art in die in einer horizontalen Rinne stark fliessende Flüssigkeit, dass seine Längsrichtung senkrecht zur Stromrichtung ist, und dass die dem Zufluss zugekehrte Kante des Spaltes höher liegt als die andere, dass also gewissermaassen ein kleiner Wasserfall von der einen zur anderen Spaltkante entsteht. Bei dieser Anordnung wird von dem fliessenden Wasser (resp. Quecksilber) durch den Spalt Luft aus dem Rohre gesaugt und mit dem Wasser fortgeführt. Je nachdem man nun saugen oder comprimiren will, verbindet man entweder das nicht geschlossene Ende der Spirelle mit dem Recipienten und lässt die mit dem Wasser fortgeführte Luft frei entweichen oder man führt das Spirelle-Rohr in die freie Luft und leitet das Gemisch von Wasser und Luft in ein Gefäss, in dem sie sich trennen können, wie bei allen Wassergebläsen.

Details darüber, wie der Wasser- oder Quecksilberstrom erzeugt wird, sind nicht angegeben.

Quecksilberluftpumpen sind von G. Couttolenc*), F. Neesen**) E. Bessel-Hagen***) und Alois Schuller†) angegeben worden. Dieselben sind alle bestimmt, die Evacuirung bis zum höchsten Grade zu treiben und arbeiten zum Theil unter Benutzung von Hülfspumpen und ohne Anwendung von Hähnen. Bezüglich der Details muss ich auf die Originalabhandlungen verweisen.

Eine Luftpumpenplatte, welche gestattet, eine Glocke leicht und sicher völlig luftdicht aufzusetzen, hat A. Terquem††) construirt. In eine ziemlich dicke Messingplatte ist eine kreisförmige Rinne eingedreht, in welche die Glocke passt. Man erhitzt die Messingplatte auf dem Wasserbade, füllt ihre Rinne mit einem unter 100° schmelzenden Kitte und setzt die Glocke ein. Der Kitt bildet nach dem Erkalten einen

*) Compt. rend. **90,** 920.
) Annal. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **11, 522 u. **13,** 383.
***) Annal. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **12,** 425.
†) Annal. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **13,** 528.
††) Beibl. z. d. Annal. d. Phys. u. Chem. **5,** 90.

luftdichten Abschluss und muss, wenn man schliesslich die Glocke wieder abnehmen will, durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder zum Schmelzen gebracht werden.

Einen Apparat zur Bestimmung der specifischen Wärme mit Hülfe kleiner Substanzmengen hat J. W. Mallet*) angegeben. Der Apparat soll nicht dazu dienen, diese Grösse mit der höchst möglichen physikalischen Genauigkeit zu bestimmen, sondern dieselbe nur mit einer für den Chemiker ausreichenden Annäherung finden lassen, dafür aber sehr einfach in der Anwendung sein und namentlich auch, wenn man nur einen einzigen Versuch anstellen will, keine grossen Vorbereitungen erfordern.

Er beruht auf dem Princip der Mischmethode. Statt Wasser dient aber als Calorimeterflüssigkeit Quecksilber. Das Calorimeter selbst besteht aus einem doppelwandigen Hartgummi-Cylinder, dessen Mantelraum mit Hartgummispänen erfüllt ist. Der innere Cylinder ist beiderseits mit Korken verschlossen, von denen einer das Thermometer trägt. Dieser innere Cylinder enthält eine gewisse Menge Quecksilber und nimmt die in einem kleinen Platintiegel eingeschlossene Substanz auf, welche zuvor in einem sinnreichen kleinen Erhitzungsapparate auf 100° gebracht worden ist. Um nun eine rasche und gleichmässige Temperaturausgleichung herbeizuführen, wird das ganze Instrumentchen in schaukelnde Bewegung versetzt. Zu diesem Zwecke sind eigens in der Mitte des äusseren Cylinders zwei Zapfen angebracht, die in die Lager zweier hölzernen Träger passen.

Nach den vom Verfasser mitgetheilten Belegen sind die Resultate, die man mit dem Instrumentchen erlangen kann, recht befriedigend. Bezüglich der näheren Einrichtung muss ich auf das Original verweisen.

Die Graphitpyrometer von Steinle und Hartung, über welche ich in dieser Zeitschrift **19**, 63 berichtete, sind neuerdings durch Th. Beckert**) einer eingehenden Prüfung unterworfen worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Instrumente mit verschiedenen, zum Theil principiellen Fehlern behaftet sind. Vor allem ist die Ausdehnung des Graphits nicht, wie die Erfinder des Instrumentes annahmen, eine selbst bei den höchsten Temperaturen unmessbar geringe, sondern sie

*) American chemical Journal **2**, 361. Vom Verfasser eingesandt.

) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure **25, 149. Vom Verfasser eingesandt.

hat einen gar nicht ganz geringen Betrag. Die Gleichmässigkeit der Angaben der Instrumente resp. eines und desselben Instrumentes lässt viel zu wünschen übrig und namentlich ist es störend, dass durch die ungleich rasche Erhitzung des Eisens und Graphits beim Einführen des Instrumentes in einen heissen Raum der Zeiger erst eine höhere Temperatur angibt, dann wieder sinkt, um schliesslich in den meisten Fällen wieder etwas zu steigen.

Der Verfasser macht einige Verbesserungsvorschläge, namentlich auch hinsichtlich der Art der Theilung, hält es aber, auch wenn diese bei der Construction berücksichtigt werden, für nöthig, die Richtigkeit der Instrumente öfter zu controliren. Auf keinen Fall aber sind dieselben für höhere Temperaturen als höchstens 600° anwendbar.

Schalen und Trichter aus Papier-maché, welche mit einem sehr widerstandsfähigen Lacke überzogen sind, werden neuerdings von R. W. Paulcke in den Handel gebracht. Dieselben sollen sich nach einer Notiz der Chemiker-Zeitung*) in vielen Fällen statt der entsprechenden Apparate aus Glas, Blech oder Kautschuk verwenden lassen, da der Lack nicht durch starke Säuren, z. B. Schwefelsäure von 66° Baumé,**) oder starke Alkalien und auch nicht durch Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff angegriffen werden soll.

Eine einfache Pipette für solche Flüssigkeiten, bei welchen ein Saugen mit dem Munde unthunlich ist, empfiehlt C. Mann.***) Sie besteht aus einem mässig weiten Glasrohre, welches man am einen Ende etwas verjüngt, während man am anderen Ende seinen Rand etwas nach aussen verbreitert. Dieses Rohr steckt man nun so durch die Bohrung eines Stopfens, dass sich derselbe leicht auf und nieder schieben lässt,†) dabei aber doch völlig luftdicht an dem Rohre anliegt. Der Stopfen ist seinerseits luftdicht in das untere Ende eines etwas weiteren Glasrohres eingesetzt, welches oben entweder zugeschmolzen, oder einfacher durch einen anderen Kork verschlossen ist.

Will man die Pipette gebrauchen, so schiebt man das weitere Rohr auf dem engeren so tief wie möglich herab, führt die Pipettenspitze in

*) Chemiker-Zeitung **5**, 604.

**) Rauchende Schwefelsäure zerstört den Lack.

***) Pharmaceut. Zeitschr. f. Russland **20**, 3.

†) Die leichte Beweglichkeit wird sehr befördert, wenn man den oberen Theil des Glasrohres mit etwas Talg schmiert.

die Flüssigkeit ein und schiebt nun das weitere Rohr in die Höhe. Dadurch entsteht in demselben eine Luftverdünnung, welche ein Aufsteigen der Flüssigkeit in dem engeren Rohre bewirkt. Durch Niederdrücken des weiteren Rohres kann man dann die Flüssigkeit wieder austreiben.

Der Verfasser gibt dieser Pipette vor den verschiedenen ähnlichen Constructionen, bei welchen eine Kautschukdichtung angewandt wird, deshalb den Vorzug, weil man mit derselben sehr ruhig und allmählich saugen kann, namentlich wenn man das dünnere Rohr mit der rechten Hand dicht unter dem durchbohrten Stopfen umfasst und dann diesen sammt dem weiteren Rohre durch den Daumen nach oben drückt.

Ausser zu dem oben genannten Zwecke empfiehlt sich die Pipette namentlich auch zur Trennung von nicht mischbaren Flüssigkeiten von verschiedenem specifischem Gewicht und zu ähnlichen Zwecken.

Um Kautschukschläuche beim längeren Aufbewahren vor dem Verderben zu schützen, empfiehlt Mareck*) dieselben unter Wasser aufzubewahren, wodurch sie geschmeidig bleiben, ohne undicht oder brüchig zu werden. Die einzige Veränderung, die der Verfasser bemerkte, betrifft die Farbe der Schläuche, indem nämlich die rothen und braunen etwas gebleicht erschienen, während die grauen Schläuche etwas dunkler wurden. Der Verfasser theilt jedoch mit, dass seine Erfahrungen sich erst auf eine relativ kurze Zeit beschränken.

Zur Wiederherstellung hart gewordener Kautschukstöpsel empfiehlt Schneider**) dieselben 10 Tage lang bei 40—50° mit einer öfters zu erneuernden 5 procentigen Natronlauge zu digeriren, mit Wasser abzuwaschen und die weich gewordene Aussenschicht (die bis zu 2 *mm* dick sein kann) mit einem Messer abzuschaben. Hierauf werden die Stopfen nochmals mit warmem Wasser gewaschen und sollen nun wieder wie neue zu jedem Gebrauche geeignet sein.

Ein neues Eudiometer hat J. Riban***) construirt. Nach dem Verfasser haben die bisher üblichen Eudiometer den Nachtheil, dass die Poldrähte, zwischen denen der elektrische Funke überschlägt, in's Innere des Rohres hineinragen, so dass ein Ueberführen des Gases in ein anderes Gefäss sehr schwierig, ja häufig unmöglich ist, indem kleine Gas-

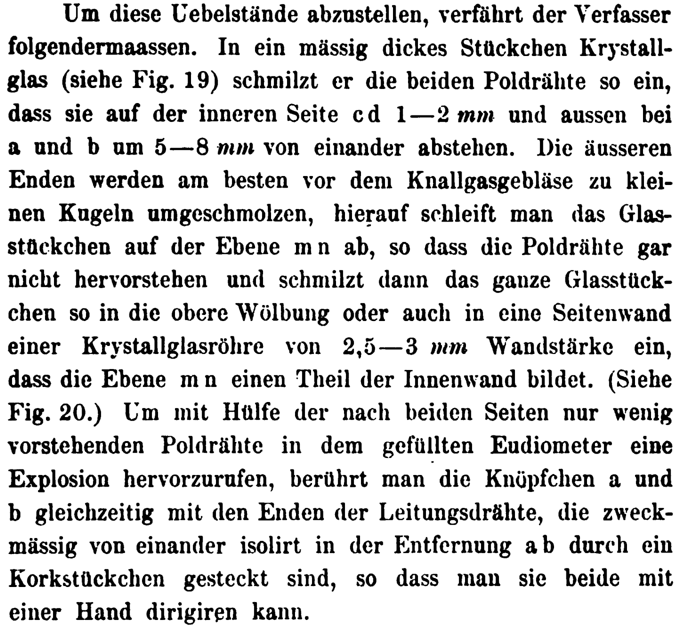
*) Dingler's pol. Journ. **239,** 325.
) Repertorium der analyt. Chemie **1, 54.
***) Annales de chim. et de phys. [5. sér.] **23,** 124.

blasen an den Drähten selbst, oder an den Stellen der Wand, an welchen die Drähte diese durchdringen, haften bleiben. Man muss deshalb auch alle Absorptionen etc. in dem Eudiometer selbst ausführen. Ausserdem sind die älteren Eudiometer nicht sehr widerstandsfähig, so dass man bei der Explosion stets noch eine ziemlich grosse Menge von indifferentem Gas zur Verdünnung zusetzen muss.

Fig. 19.



Fig. 20.



Um diese Uebelstände abzustellen, verfährt der Verfasser folgendermaassen. In ein mässig dickes Stückchen Krystallglas (siehe Fig. 19) schmilzt er die beiden Poldrähte so ein, dass sie auf der inneren Seite c d 1—2 *mm* und aussen bei a und b um 5—8 *mm* von einander abstehen. Die äusseren Enden werden am besten vor dem Knallgasgebläse zu kleinen Kugeln umgeschmolzen, hierauf schleift man das Glasstückchen auf der Ebene m n ab, so dass die Poldrähte gar nicht hervorstehen und schmilzt dann das ganze Glasstückchen so in die obere Wölbung oder auch in eine Seitenwand einer Krystallglasröhre von 2,5—3 *mm* Wandstärke ein, dass die Ebene m n einen Theil der Innenwand bildet. (Siehe Fig. 20.) Um mit Hülfe der nach beiden Seiten nur wenig vorstehenden Poldrähte in dem gefüllten Eudiometer eine Explosion hervorzurufen, berührt man die Knöpfchen a und b gleichzeitig mit den Enden der Leitungsdrähte, die zweckmässig von einander isolirt in der Entfernung a b durch ein Korkstückchen gesteckt sind, so dass man sie beide mit einer Hand dirigiren kann.

Unten schliesst der Verfasser das Eudiometer vor der Explosion mit einem unter Quecksilber einzusetzenden einfach durchbohrten Kork- oder Kautschukstopfen g h, durch dessen Bohrung eine Capillarröhre o i gesteckt ist, so dass bei der Explosion ein Theil des Stosses sich durch diese Oeffnung auf das äussere Quecksilber übertragen kann.

Der Verfasser ist nach 2 jährigem Gebrauch sehr zufrieden mit dem Instrument und theilt namentlich auch mit, dass es selbst sehr heftige Explosionen ohne Schaden ausgehalten habe.

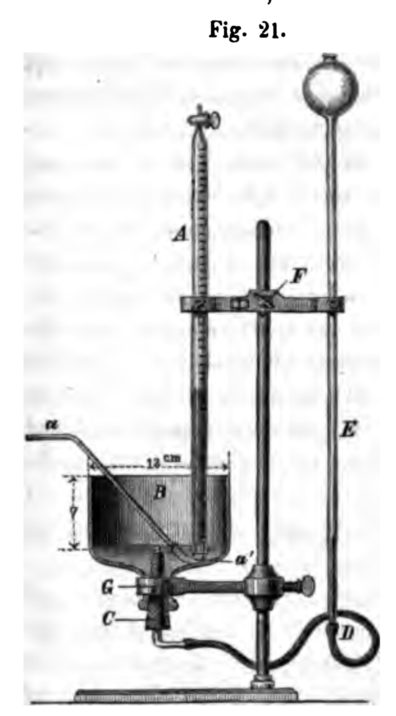
Einen Apparat zum Auffangen und Messen von Gasen hat R. Schmitt*) angegeben. Derselbe hat im Princip eine gewisse Aehn-

*) Journ. f. praktische Chemie [N. F.] **24**, 444.

lichkeit mit den in dieser Zeitschrift **20**, 257 besprochenen Apparaten von Schwarz, Ludwig, Schiff und Groves, zeichnet sich aber dadurch vor denselben aus, dass er weniger zerbrechlich und allgemeiner anwendbar ist, indem die einzelnen Theile des Apparates einfacher und von einander unabhängiger sind. Fig. 21 veranschaulicht die Einrichtung des Apparates.

Zum Auffangen und Messen des Gases dient die oben mit einem Glashahn verschlossene, in halbe Cubikcentimeter eingetheilte Gasbürette A. Sie taucht mit ihrem unteren Ende in die Flüssigkeit der pneumatischen Wanne B und wird durch den einen Arm des Trägers F an einem Stativ gehalten. Die Arme von F sind in Wirklichkeit ebenso lang wie der die Wanne tragende Arm G, sie erscheinen aber auf der Abbildung verkürzt, weil sich F nicht in der Ebene der Zeichnung befindet, sondern um einem ziemlichen Winkel gegen dieselbe gedreht ist. Wird F so gedreht, dass es mit dem Arm G parallel steht, so befindet sich A genau über der Mitte der Wanne B. Diese besteht aus dem umgekehrten abgesprengten oberen Theil einer Flasche und ist unten durch einen langen conischen Kautschukstopfen C geschlossen. Durch die Bohrung dieses Stopfens führt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr in's Innere der Wanne. Das andere Ende dieses Glasrohrs ist durch den Kautschukschlauch D mit dem langen Kugelrohr E verbunden, welches von F gehalten wird und sich vertical verschieben lässt.

Fig. 21.



Beim Gebrauche füllt man die Wanne mit einer geeigneten Flüssigkeit, z. B. bei Stickstoffbestimmungen mit Kalilauge, und schiebt E ziemlich tief herab, so dass es sich zum Theil ebenfalls anfüllt. Nun dreht man F parallel G und setzt das Messrohr A mit geöffnetem Hahn auf den Stopfen C. Hebt man nun die Kugelröhre E, so füllt sich das

Messrohr. Nun schliesst man den Hahn desselben, dreht F in die auf der Abbildung angedeutete Lage und kann nun das Gasentwicklungsrohr a unter dieselbe führen. Um diesem eine feste Lage zu geben, überzieht der Verfasser den unteren Theil desselben mit einem Kautschukschlauch a' und stellt nun das Messrohr fest auf a auf, wodurch es unten gegen die Wanne angedrückt wird. Zum Ablesen kann man das Messrohr wieder auf den Stopfen aufsetzen und dann E so verschieben, dass die Flüssigkeiten in A und E gleich hoch stehen, also das zu messende Gas sich unter Atmosphärendruck befindet.

Will man während des eigentlichen Gasauffangens das Niveau der Flüssigkeit in der Wanne erniedrigen, so braucht man nur das Rohr E zu senken. Zieht man vor, die Ablesung nicht über Kalilauge, sondern über Wasser zu machen, so setzt man das Messrohr auf den Stopfen, presst den Kautschukschlauch D mit den Fingern zu, giesst durch Neigen des ganzen Apparates die Kalilauge aus der Wanne und dem Kugelrohr aus, füllt beides mit Wasser und hebt das Messrohr von dem Stopfen ab, so dass es sich nun auch statt mit Kalilauge mit Wasser füllt. Wiederholt man diese Manipulation nochmals, so kann man den nun noch zurückbleibenden Rest von Kalilauge getrost vernachlässigen.

Will man bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen vor der eigentlichen Verbrennung prüfen, ob alle Luft ausgetrieben ist, so kann man dies in dem Messrohre A selbst ausführen, weil es sich ja so ausserordentlich einfach wieder füllen lässt.

Ueber die Einwirkung der Oxyde des Stickstoffs auf das Glas bei höherer Temperatur hat Thomas M. Morgan*) Mittheilungen gemacht. Der Verfasser hatte gelegentlich anderweitiger Versuche beobachtet, dass die Oxyde des Stickstoffs das Glas in höherer Temperatur etwas angreifen, indem sich dabei Nitrate und Nitrite bilden.

Um die Grösse der Einwirkung genauer kennen zu lernen, brachte er in eine 50 *cc* fassende, ganz reine Röhre aus hartem Glas etwas Sauerstoff und dann so viel Stickoxyd, dass die Röhre mit rothen Dämpfen erfüllt war. Nach dem Zuschmelzen wurde sie 2 Stunden lang auf dunkle Rothgluth erhitzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen erschien sie noch mit rothen Dämpfen erfüllt. Als dieselben entfernt waren, wurde die Röhre mit Wasser ausgewaschen und dieses Wasser verdampft. Es blieben bei 4 Versuchen Rückstände von 3,8, 4,4, 2,2 und 4,8 *mg*

*) Chem. News **44**, 253.

Dieselben bestanden aus Nitraten und Nitriten. Selbstverständlich hatten die Röhren vor dem Versuch bei gleicher Behandlung keine löslichen Körper an Wasser abgegeben.

Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass in Folge dieser Einwirkung bei Stickstoffbestimmungen in Stickstoffoxyde enthaltenden Körpern ein wenn auch nur kleiner Verlust an Stickstoff entstehen könne.

Ueber das Verhalten des Quecksilbers zu Sauerstoff und Luft galt bisher allgemein die Ansicht, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Oxydation des Quecksilbers und in Folge dessen eine Absorption des Sauerstoffs eintrete. E. A. Amagat*) machte jedoch bei Versuchen über die Zusammendrückbarkeit des Sauerstoffs die Beobachtung, dass eine derartige Absorption bei der Berührung von ganz reinem trockenem Sauerstoff und trockenem Quecksilber nicht eintrat, selbst bei erheblich langer Einwirkung nicht, so dass der Verfasser daraus den Schluss zieht, dass keine Oxydation des Quecksilbers stattfindet.

In einer zweiten Abhandlung**) theilt er weitere bestätigende Versuche mit und berechnet, dass sich aus den Versuchszahlen, die Regnault bei der Untersuchung über die specifische Wärme der Gase erhalten hat, ebenfalls ergibt, dass eine Oxydation nicht stattfinden könne, während man gerade Regnault die bisherige Ansicht zuschreibt.

Berthelot***) hat Versuche darüber angestellt, wie sich Quecksilber an der gewöhnlichen Luft verhält. Er beobachtete auch bei ganz reinem Quecksilber, allerdings erst nach längerer Zeit, stets die Bildung einer feinen Haut auf der Oberfläche. Er sammelte dieselbe und prüfte sie auf Quecksilberoxydul. Da er solches fand, so schliesst er, dass an der Luft auch bei gewöhnlicher Temperatur eine schwache Oxydation des Quecksilbers vor sich geht.

Zur Reinigung des Schwefelkohlenstoffs empfiehlt P. Palmieri,†) nachdem man die Wasserschicht entfernt hat, mit der der Schwefelkohlenstoff des Handels gewöhnlich bedeckt ist, auf je 100 Theile Schwefelkohlenstoff 2—3 Theile entwässerten Kupfervitriol zuzufügen und umzuschütteln. Wenn sich der ganz schwarz gewordene Kupfervitriol abgesetzt hat und kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr zu be-

*) Compt. rend. **91**, 812.

) Compt. rend. **93, 308.

***) Annales de chim. et de phys. [5. sér.] **23**, 110.

†) Annuario della R. Scuola Superiore di Agricoltura in Portici 1880. Vom Verf. eingesandt.

merken ist, filtrirt oder decantirt man. Absolute Reinheit erzielt man, wenn man nun den Schwefelkohlenstoff noch über etwas entwässertem Kupfervitriol rectificirt.

Um den Schwefelkohlenstoff, der auf diese Weise jeden unangenehmen Geruch verlieren soll, dauernd rein zu erhalten, kann man ihn immer in Berührung mit etwas wasserfreiem Kupfervitriol lassen.

Der verbrauchte Kupfervitriol kann durch Glühen, Behandeln mit Schwefelsäure und abermaliges Glühen wieder zu einer neuen Reinigung brauchbar gemacht werden.

E. Allary*) überdeckt den zu reinigenden Schwefelkohlenstoff mit einer Wasserschicht und fügt dann nach und nach unter kräftigem Durchschütteln so lange eine Lösung von übermangansaurem Kali zu, bis die Wasserschicht deutlich roth bleibt. Nun wascht man mit Wasser und trennt zuletzt im Scheidetrichter.

Für die meisten Fälle soll eine weitergehende Reinigung durch Rectificiren nicht nöthig sein.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Zur elektrolytischen Bestimmung der Metalle. Alex. Classen und M. A. von Reis**) empfehlen zur Abscheidung der Metalle die Elektrolyse der Doppelverbindungen der oxalsauren Salze mit oxalsaurem Ammon. Gleichzeitig und unabhängig von Classen und von Reis haben H. Reinhardt und R. Ihle***) vorgeschlagen, zur Bestimmung des Zinks das oxalsaure Kaliumdoppelsalz der Elektrolyse zu unterwerfen. Kobalt†), Nickel†), Eisen††), Zink†††), Wismuth§), Kupfer§§),

*) Bulletin de la societé chimique 35, 492.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 14, 1622; von den Verfassern eingesandt.

***) Journal für praktische Chemie [N. F.] 24, 193.

†) Vergl. diese Zeitschrift 3, 334; 8, 23; 11, 10; 15, 300 u. 335; 16, 344; 17, 218; 18, 523; 19, 16, 17 u. 314.

††) Vergl. diese Zeitschrift 19, 18.

†††) Vergl. diese Zeitschrift 8, 24; 11, 14; 15, 303; 16, 469; 17, 218; 18, 587 u. 588; 19, 17.

§) Vergl. diese Zeitschrift 19, 16.

§§) Vergl. diese Zeitschrift 3, 334; 7, 253; 8, 23; 11, 1; 14, 350; 15, 297 u. 336; 19, 14.

Cadmium*) oder Zinn**) bestimmen Classen und von Reis — einerlei ob die Metalle als Sulfate, Chloride oder Nitrate vorliegen — indem sie die mit oxalsaurem Ammon im Ueberschuss versetzte Flüssigkeit erhitzen, weitere 3 bis 4 *g* festes oxalsaures Ammon in derselben auflösen und die heisse Lösung elektrolysiren. Die Zersetzung nehmen die Verfasser in einer Platinschale, welche gleichzeitig als negativer Pol dient, vor und benutzen als positiven Pol ein rundes Platinblech von circa 4,5 *cm* Durchmesser. Die Metalle scheiden sich mit Ausnahme des Wismuths als fest haftende Ueberzüge ab. Sie werden, nach dem Abspülen mit Wasser, mit Alkohol und schliesslich mit absolutem Aether gewaschen und bei 100° C. im Luftbade bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Reinhardt und Ihle ziehen vor, das Zink aus dem Kaliumdoppelsalz abzuscheiden, da nach ihren Erfahrungen sich dieses Metall leicht pulvrig niederschlägt, sofern Ammon- oder salpetersaure Salze zugegen sind, welch' letztere unter der Einwirkung des Stromes in erstere übergehen. Die Bestimmung soll durch die Anwesenheit freier Oxalsäure nicht beeinträchtigt werden, wohl aber die Fällung langsamer erfolgen. Um die Leitungsfähigkeit der Lösung zu erhöhen, erachten die Verfasser einen Zusatz von neutralem schwefelsaurem Kali für geboten. Schon eine Stromstärke, die 90 *cc* Knallgas in der Stunde liefern würde, soll zur vollständigen Fällung des Zinks genügen. In Anbetracht der leichten Oxydirbarkeit des elektrolytisch gefällten Zinks rathen Reinhardt und Ihle dasselbe im Exsiccator und nicht im Luftbad bei höherer Temperatur zu trocknen.

Bezüglich des Wismuths theilen Classen und von Reis mit, dass es sich als compacte Masse auf Platin weder aus der sauren, noch aus der mit weinsaurem Kali versetzten Lösung, noch aus dem oxalsauren Ammondoppelsalz abscheiden lasse. Zur Ausführung der elektrolytischen Bestimmung in der oben näher beschriebenen Weise empfehlen sie, die Schale bis zum Rand zu füllen und so als negative Elektrode eine möglichst grosse Fläche darzubieten. Bei kleinen Mengen von Wismuth soll es dann möglich sein, das Auswaschen vorzunehmen, ohne dass sich Metalltheilchen von der Schale loslösen; ist letzteres trotzdem der Fall, so müssen die Metalltheilchen auf einem gewogenen Filter gesammelt und für sich bestimmt werden. Bei der Elektrolyse der mit einem Ueberschuss

*) Vergl. diese Zeitschrift **15**, 303; **18**, 104, 263 u. 590; **19**, 16; **20**, 417.
) Vergl. diese Zeitschrift **19, 13 u. 14.

von oxalsaurem Ammon versetzten salpetersauren Lösung beobachteten die Verfasser an der positiven Elektrode die Abscheidung von Superoxyd, welches indessen nach ihren Angaben*) langsam wieder verschwinden soll.

Will man grössere Mengen Kupfer nach der Methode von Classen und von Reis abscheiden, so sind schwache Ströme nicht anwendbar. Unter Benutzung einer Stromstärke, welche ca. 330 *cc* Knallgas in der Stunde entsprach, konnten sie 0,15 *g* metallisches Kupfer in 25 Minuten fällen.

Das Zinn lässt sich nach Classen und von Reis auf elektrolytischem Wege nicht nur aus dem oxalsauren Ammondoppelsalz, sondern auch aus der salzsauren Lösung abscheiden, in welch' letzterem Fall jedoch zu beachten ist, dass man während des Auswaschens den Strom nicht unterbrechen darf.

Zur Bestimmung von Blei, Antimon und Arsen können Classen und von Reis die Elektrolyse der mit oxalsaurem Ammon, resp. oxalsaurem Kali versetzten Lösung nicht empfehlen.

Das Antimon fällen die eben genannten Verfasser aus der überschüssiges Schwefelalkali enthaltenden Lösung des Sulfosalzes und bestätigen so die Angaben Luckow's.**) Ein Gehalt an schwefelsaurem Ammon soll die Abscheidung befördern.

Das Mangan wird aus der Doppelverbindung des oxalsauren Salzes mit oxalsaurem Kali vollständig durch den galvanischen Strom als Mangansuperoxyd niedergeschlagen. Bei der Zersetzung des oxalsauren Ammondoppelsalzes ist die Fällung hingegen keine quantitative.

Sowohl Classen und von Reis als auch Reinhardt und Ihle führen zahlreiche quantitative Belege an.

Eine Trennung des Eisens von Mangan — sofern ersteres als Oxyd zugegen ist — gründen Classen und von Reis***) darauf, dass bei der Elektrolyse der einen grossen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon enthaltenden Lösung das Mangansuperoxyd sich erst dann abscheidet, wenn das Eisen grössten Theils gefällt ist. Die Ausführung wird von ihnen wie folgt vorgeschrieben:

»Man versetzt die Flüssigkeit zunächst mit oxalsaurem Ammon, erhitzt, löst noch 3 bis 4 *g* oxalsaures Ammon in der Flüssigkeit auf und elektrolysirt sofort. Die Trennung der beiden Metalle geht besonders bei

*) Vergl. Luckow diese Zeitschrift **19**, 16.

) Diese Zeitschrift **19, 14.

***) a. a. O.

geringerem Mangangehalt äussert schnell und genau vor sich. Beträgt der Gehalt an Mangan mehr als das Doppelte des Eisens, so dauert die Fällung des letzteren länger; man ist dann, um eine vollständige Trennung zu erzielen, auch genöthigt, das ausgeschiedene Superoxyd nochmals in Oxalsäure zu lösen (man setzt, ohne Unterbrechung des Stromes, so viel hinzu, bis die Flüssigkeit roth gefärbt erscheint) und den Strom neuerdings einwirken zu lassen.«

Zur Trennung der beiden Metalle soll ein Strom von 2 Bunsen'schen Elementen genügen, welchen man jedoch bei eventuellem Wiederauflösen des Superoxyds in Folge hohen Mangangehalts verstärken muss. Es ist geboten, den Strom sofort zu unterbrechen, wenn das Eisen vollständig abgeschieden ist. Da die elektrolytische Fällung des Mangans aus dem oxalsauren Ammondoppelsalz keine quantitative ist, kocht man die das Mangansuperoxyd suspendirt enthaltende Flüssigkeit, neutralisirt mit Salpetersäure und fällt und bestimmt das Mangan als Sulfür.

Die angeführten Belege zeigen befriedigende Uebereinstimmung.

Eine Trennung des Eisens von der Thonerde durch Elektrolyse haben dieselben Verfasser mitgetheilt.

Aus der mit einem grossen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon versetzten Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd-Ammon und Thonerde-Ammon scheidet sich unter der Einwirkung des Stromes zuerst das Eisen ab, während die Thonerde so lange in Lösung bleibt, als die Menge des oxalsauren Ammons grösser ist als die des gebildeten kohlensauren Ammons. Tritt schliesslich eine Fällung der Thonerde ein, so ist die Lösung fast eisenfrei. Zur Ausführung der Trennung fügt man zu der neutralen oder schwach sauren, eventuell mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Oxyde (salzsaure Lösung ist thunlichst zu vermeiden) oxalsaures Ammon im Ueberschuss und dann noch so viel festes oxalsaures Ammon, dass auf 0,1 *g* der Oxyde 2 bis 3 *g* oxalsaures Ammon kommen. Die heisse Lösung wird elektrolysirt. Man vermeidet zweckmässig ein vollständiges Ausfällen der Thonerde und unterbricht, nachdem das Eisen niedergeschlagen ist, sofort den Strom. Sollte sich gefällte Thonerde auf den Eisenniederschlag festgesetzt haben, so muss derselbe nach Abgiessen der Flüssigkeit in Oxalsäure gelöst und die Elektrolyse wiederholt werden. In der abgegossenen Flüssigkeit, welche Thonerde suspendirt enthält, wird diese nach Ausfällen mit Ammon wie gewöhnlich bestimmt.

Wenn die Menge des Aluminiums nicht grösser ist als die des

Eisens, so sollen direct scharfe Resultate erzielt werden; anderenfalls löst man die ausgeschiedene Thonerde ohne Unterbrechung des Stromes in Oxalsäure und unterwirft nochmals der Elektrolyse.

Die Verfasser führten nach dieser Methode eine Reihe von Trennungen aus; in der Abhandlung sind nur die für das Eisen erhaltenen Werthe angegeben.

Zur Bestimmung des Cadmiums hatte Edgar F. Smith*) die Elektrolyse der neutralen essigsauren Lösung empfohlen. Derselbe Verfasser**) hat nun seine Versuche fortgesetzt und in Uebereinstimmung mit Luckow***) weiter mitgetheilt, dass sich das Cadmium gleichfalls aus der salzsauren, salpetersauren und schwefelsauren Lösung nach Uebersättigen mit essigsaurem Natron vollständig abscheiden lässt. Entgegen den Angaben Wrightson's†), nach welchem das schwefelsaure Salz zur Bestimmung des Cadmiums auf elektrolytischem Wege wenig geeignet ist, hat Smith sowohl mit der neutralen Lösung dieses Salzes, als auch bei Gegenwart von freier Schwefelsäure so zufriedenstellende Resultate erzielt, dass er die schwefelsaure Lösung der essigsauren vorzieht.

0,1502 *g* CdO, als schwefelsaures Cadmiumoxyd angewandt, in Wasser unter Zusatz von 2 *cc* Schwefelsäure (1,095 spec. Gew.) gelöst, auf 27 *cc* verdünnt, gaben nach 3 Stunden 0,1327 *g* Cd statt 0,1314 *g* Cd.

0,1125 *g* CdO, als Sulfat angewandt, gaben bei Gegenwart derselben Menge freier Schwefelsäure auf 25 *cc* verdünnt nach 2 Stunden 0,0986 *g* Cd; berechnet 0,0984 *g* Cd.

Die Eigenschaft des Cadmiums, aus einer freie Salpetersäure enthaltenden Lösung unter der Einwirkung des Stromes nicht gefällt zu werden, benutzt Smith zur Trennung des Cadmiums vom Kupfer. Das Cadmium scheidet er nach dem Ausfällen des Kupfers aus der abgeheberten und wieder concentrirten Flüssigkeit ab, indem er nach Zufügen von überschüssiger Kalilauge und Cyankalium oder Ueberführen in Sulfat elektrolysirt.

0,3435 *g* krystallisirter Kupfervitriol und 0,0911 *g* Cadmiumoxyd in 100 *cc* Wasser unter Zusatz von 3 *cc* concentrirter Salpetersäure gelöst, während ungefähr 12 Stunden dem von einer zweizelligen Ka-

*) Diese Zeitschrift **18**, 263; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 2048.

) American Chemical Journal **2, 41; vom Verfasser eingesandt.

***) Diese Zeitschrift **19**, 16.

†) Diese Zeitschrift **15**, 303.

liumbichromatbatterie herrührenden Strom ausgesetzt, gaben 0,0874 *g* Cu, statt der Rechnung entsprechend 0,0873 *g*.

Die von Kupfer freie, auf 50 *cc* eingedampfte Flüssigkeit lieferte nach der von Beilstein und Jawein*) angegebenen Methode gefällt 0,0789 *g* Cd; berechnet 0,0797 *g* Cd.

Zur Bestimmung des Urans**) und zur Trennung desselben von den Alkalien und alkalischen Erden hat Edgar F. Smith***) folgendes Verfahren angegeben.

Die mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung der essigsauren Salze bringt man in einen Platintiegel, welcher gleichzeitig als positive Elektrode †) dient. Erwärmt man nun den Tiegel im Wasserbade auf 60 bis 70° C. und lässt den Strom einer zweizelligen Chromsäurebatterie wirken, so scheidet sich an den Wänden des Tiegels zunächst gelbes Uranoxydhydrat ab, welches nach und nach, indem es sich dunkler färbt und schliesslich ganz schwarz wird, in Uranoxyduloxydhydrat übergeht. Ist diese Umwandlung beendet, so lässt sich in der Lösung kein Uran mehr nachweisen. Man giesst die uranfreie Flüssigkeit durch ein kleines Filter ab und wäscht mit heissem Wasser aus. Zur Bestimmung des gefällten Uranoxyduloxydhydrats gibt man das Filter in den Platintiegel zurück, trocknet, verascht, glüht und wägt als Uranoxyduloxyd.

Bei den Versuchen des Autors betrug die elektrolysirte Flüssigkeitsmenge 10 *cc* und enthielt ungefähr 0,1 *g* essigsaures Uranoxyd; die vollständige Ausfällung erforderte 2 bis 3 Stunden.

Die mitgetheilten Analysenresultate zeigen befriedigende Uebereinstimmung.

Auch aus dem salpetersauren und schwefelsauren Uranoxyd fällt der galvanische Strom Uranoxyduloxydhydrat; bei der Elektrolyse des Uranchlorids findet gleichzeitig Chlorentwicklung statt.

Smith hat seine Versuche auch auf das Molybdän ausgedehnt. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Molybdänsäure lässt sich das Molybdän vollständig als Sesquioxydhydrat Mo_2O_3, 3 HO auf elektrolytischem Wege abscheiden; die Fällung erfordert jedoch so viel Zeit ††), dass sie sich für analytische Zwecke nicht verwerthen lässt.

*) Diese Zeitschrift **18**, 590.

) Vergl. diese Zeitschrift **19, 18.

***) American Chemical Journal **1**, 329; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 751; vom Verfasser eingesandt.

†) Als negative Elektrode benutzt der Verfasser eine Platinspirale.

††) Zur Zersetzung von 0,2 *g* Molybdänsäure in ammoniakalischer Lösung waren 100 Stunden nothwendig.

Zur Trennung des Baryts von Strontian, Kalk und Magnesia. Die von Smith*) angegebene Trennungsmethode, den Baryt in neutraler Lösung mit neutralem chromsaurem Kali niederzuschlagen, hat F. Frerichs**) dahin abgeändert, dass er die Fällung des Baryts in essigsaurer Lösung vornimmt und den Niederschlag mit verdünnter Essigsäure auswäscht, bis das Waschwasser farblos abläuft.

H. N. Morse***) hat, die Angaben Frerichs' befolgend, wenig zufriedenstellende Resultate erhalten. Während der Verfasser in Uebereinstimmung mit Kämmerer†) und Frerichs die Fällung des Baryts in essigsaurer Lösung als nahezu vollständig bezeichnet, erklärt er das Auswaschen mit verdünnter Essigsäure, wie es Frerichs vorschreibt, für unzulässig, da nach seinen Erfahrungen der chromsaure Baryt sehr merklich in Essigsäure löslich ist. Die Versuche Morse's ergaben jedoch ferner, dass, wenn der zum Auswaschen verwandten verdünnten Essigsäure etwas chromsaures Kali zugefügt wird, der Verlust an chromsaurem Baryt verschwindend klein ist.

Die Zusammensetzung des Niederschlags, welcher durch Ammoniak aus sauren Lösungen von Phosphorsäure, Baryt, Kalk und Magnesia gefällt wird, ist verschieden, je nach dem Mengenverhältniss, in welchem die einzelnen Basen zur Phosphorsäure stehen.

Die von H. Pellet††) hierüber ausgeführten Versuche ergaben folgendes Resultat:

Genügt die Kalkmenge, um alle Phosphorsäure als basisch phosphorsauren Kalk ($3\,CaO, PO_5$) zu binden, so schlägt sich nur dieser nieder. Ist dagegen der vorhandene Kalk nicht ausreichend, um die gesammte Phosphorsäure in der oben angegebenen Weise zu sättigen, so scheidet sich weiter neutrale phosphorsaure Magnesia ($2\,MgO, HO, PO_5$) ab. Für den Fall, dass auch Kalk und Magnesia zur Sättigung der Phosphorsäure nicht ausreichen, besteht der Niederschlag neben basisch phosphorsaurem Kalk und neutraler phosphorsaurer Magnesia aus basisch phosphorsaurem Baryt ($3\,BaO, PO_5$).

*) Vergl. H. Rose, Handbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl. vollendet von R. Finkener. Bd. II, pag. 32.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **7, 800 u. 956. — Diese Zeitschrift **13**, 315.

***) American Chemical Journal **2**, 176.

†) Vergl. diese Zeitschrift **12**, 376.

††) Bull. de la Société chim. de Paris **27**, 105.

Zur Trennung des Eisens von Mangan,*) Zink,) Kobalt und Nickel.***)** John Jewett †) hat die Mengen von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel ermittelt, welche mit dem Eisen niedergeschlagen werden, wenn letzteres bei einem bekannten Gehalt der Lösung an freier Essigsäure als basisch essigsaures Salz abgeschieden wird.

Der Verfasser hat die Versuche in der Art ausgeführt, dass er die sauere kalte concentrirte Lösung mit kohlensaurem Natron versetzte, bis ein schwacher Niederschlag entstand, der beim Schütteln nicht wieder verschwand. Diesen Niederschlag löste er unter Vermeidung jeden Ueberschusses durch tropfenweise erfolgenden Zusatz von Salzsäure, fügte eine bestimmte, aus der Tabelle zu ersehende Menge Essigsäure und 2 *g* essigsaures Natron ††) zu, verdünnte auf circa 300 cc und kochte eine oder zwei Minuten lang. Der Niederschlag wurde mit siedend heissem Wasser, das im Liter 2 *g* essigsaures Natron und 1 *cc* Essigsäure enthielt, bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen.

Jewett trennte in dieser Weise 0,2 *g* Eisen von je 0,2 *g* eines der anderen genannten Metalle. Den erhaltenen Eisenniederschlag löste er nochmals in Salzsäure und wiederholte die Abscheidung des Eisens wie oben beschrieben. Die Mengen von Mangan, Zink, Nickel oder Kobalt, welche er in dem Filtrate der zweiten basischen Fällung fand, sind in der folgenden Tabelle in Gewichtsprocenten angegeben.

Volumprocente der zugesetzten Essigsäure von 1,044 spec. Gew.	Mn	Zn	Ni	Co
0	2,788			
1/3	0,697	2,849	1,888	
1	0,585	2,046	1,770	0,590
2	0,193		1,652	
3	0,154		1,468	
4	Spur	0	1,219	0,315
4	Spur	0		
5	Spur		0,314	

*) Vergl. diese Zeitschrift 16, 172, 334; 17, 78, 364; 18, 1.
**) Vergl. diese Zeitschrift 17, 359.
***) Vergl. diese Zeitschrift 10, 217.
†) American Chemical Journal 1, 251.
††) Das zehnfache Gewicht des vorhandenen Eisens.

Ueberschreitet der Zusatz an Essigsäure 5 %, so bleibt Eisen in Lösung.

Die Möglichkeit der vollständigen Trennung des Eisens vom Zink und der fast vollständigen des Eisens vom Mangan durch einmalige Fällung bei Gegenwart von 4 % Essigsäure hat der Verfasser durch weitere Versuche bestätigt:

Angewandt			Gefunden		
Fe	Zn	Mn	Fe	Zn	Mn
0,1966 *g*	0,1997 *g*		0,1995 *g*	0,1994 *g*	
0,2000 «	0,2000 «		0,1998 «	0,1999 »	
0,1996 «		0,2000 *g*	0,1983 «		0,2002 *g*
0,2000 «		0,2000 «	0,1993 «		0,2001 «

Zur Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd hat Ad. Carnot*) eine Methode mitgetheilt. Er empfiehlt das Eisen in gewohnter Weise bei Gegenwart von Weinsteinsäure oder saurem weinsteinsaurem Kali mit Schwefelammonium zu fällen und im Filtrate die Thonerde als phosphorsaure Thonerde zu bestimmen.

Die von dem Eisensulfür getrennte Lösung versetzt der Verfasser mit einer genügenden Menge phosphorsaurem Natron, fügt so viel Salzsäure zu, dass ungefähr 1 *cc* mehr vorhanden, als zur Zersetzung des Schwefelammoniums nothwendig ist, und erhitzt nach Zusatz von 4—5 *g* essigsaurem Natron zum Kochen. Die Flüssigkeit erhält er während 1—2 Stunden bei dieser Temperatur, ohne das verdampfende Wasser zu ersetzen, filtrirt dann die ausgeschiedene phosphorsaure Thonerde ab und wäscht einmal mit kochend heissem Wasser aus. Um nun die Weinsteinsäure vollständig aus dem Niederschlag zu entfernen, wird dieser nochmals in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak nahezu neutralisirt, mit wenigen Tropfen Phosphorsäure und 2—3 *g* essigsaurem Ammon versetzt und eine Stunde lang gekocht. Der entstandene gelatinöse Niederschlag soll sich rasch mit siedend heissem Wasser auswaschen lassen, da er nur ganz geringe Mengen fremder fixer Bestandtheile enthalten kann. Nach den Angaben des Verfassers entspricht der geglühte Niederschlag der Formel Al_2O_3, PO_5.

Der Verfasser empfiehlt, stets in möglichst concentrirter Lösung zu arbeiten und zum Auswaschen nur siedendes Wasser zu verwenden.

*) Compt. rend. 93, 154.

Eine Bestimmung der Thonerde bei gleichzeitiger Ermittelung von Phosphorsäure und Eisenoxyd gründet H. Pellet*) darauf, dass Ammoniak aus saurer Lösung neben Eisenoxyd und Thonerde sicher alle Phosphorsäure niederschlägt, wenn eine genügende Menge Kalk vorhanden ist, um die gesammte Phosphorsäure in basisch phosphorsauren Kalk überzuführen.

Zu diesem Zweck gibt der Verfasser zu der sauren Lösung von Phosphorsäure, Eisenoxyd und Thonerde einen Ueberschuss von Chlorcalcium und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag, welcher aus Eisenoxyd, Thonerde und basisch phosphorsaurem Kalk besteht, wird abfiltrirt, geglüht und gewogen. Man ermittelt nun in demselben die Phosphorsäure, somit den basisch phosphorsauren Kalk, und das Eisenoxyd nach einer der bekannten Methoden und kann dann die Thonerde aus dem gefundenen Gewicht des Gesammtniederschlags berechnen. Enthält die vorliegende saure Lösung Schwefelsäure, so muss diese zunächst mit Chlorbaryum ausgefällt werden; der in der Lösung verbleibende Ueberschuss von Chlorbaryum stört nicht, sofern genügend Chlorcalcium zugefügt wird, um alle Phosphorsäure als basisch phosphorsauren Kalk zu binden.

Zur Scheidung und volumetrischen Bestimmung des Bleies hat Alexander E. Haswell**) eine Methode angegeben, welcher folgende Reaction zu Grunde liegt.

Versetzt man eine mässig verdünnte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit wenigen Tropfen sehr verdünnter reiner Kalilauge und fügt unter gelindem Erwärmen eine Lösung von übermangansaurem Kali zu, so wird diese unter Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlags entfärbt, so lange die Flüssigkeit Blei enthält. Es lässt sich auf diese Weise alles Blei ausfällen.***) Der chemische Vorgang, welcher hierbei stattfindet, wird von dem Verfasser durch nachstehende Gleichung erklärt:

$$5\,(PbO, NO_5) + KO, Mn_2O_7 + 5\,(KO, HO) = 5\,PbO_2, 2\,MnO, KO + 5\,(KO, NO_5) + 5\,HO.$$

Die Kalilauge kann man durch verdünntes Ammoniak, kohlensaures

*) Bull. de la Société chim. de Paris **27**, 106.

) Dingler's polyt. Journ. **241, 393; vom Verfasser eingesandt.

***) Nach beendeter Reaction muss die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit schwach alkalisch reagiren.

Natron oder aufgeschlämmtes Zinkoxyd *) ersetzen: besonders im letzteren Fall geht die Einwirkung rasch vor sich und verläuft nach der Gleichung:

$$5\,(PbO, NO_5) + 5\,ZnO + KO, Mn_2O_7 = 5\,PbO_2, 2\,MnO, ZnO + 4\,(ZnO, NO_5) + KO, NO_5.$$

Zur Ausführung der Titrirung versetzt man die das Blei als salpetersaures Bleioxyd enthaltende, neutrale oder schwach saure Lösung mit in Wasser aufgeschlämmtem Zinkoxyd und lässt in der Kälte unter Umschütteln eine Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt zufliessen, bis die über dem entstehenden Niederschlag befindliche Flüssigkeit schwach rosa gefärbt ist. Erwärmt man nun, so verschwindet diese Färbung, indem die letzten Reste Blei aus der Lösung gefällt werden. Die Reaction ist erst beendet, wenn die auf neues Zufügen von 1 bis 2 Tropfen Chamäleonlösung eintretende schwach rosarothe Färbung selbst bei einminutenlangem Kochen an Intensität nicht mehr verliert. Ist der Endpunkt wirklich erreicht, so bleibt die Flüssigkeit, in einem bedeckten Glase aufbewahrt, stundenlang gefärbt.

In einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd **) ist die Fällung durch übermangansaures Kali bei Gegenwart von aufgeschlämmtem Zinkoxyd weniger vollständig, wird es aber nach Zufügen einer kleinen Menge Kalilauge. Nach den Erfahrungen des Verfassers genügt es, die Flüssigkeit mit einem Glasstab umzurühren, welcher mit verdünnter Kalilauge benetzt ist.

Alkalien, alkalische Erden, Thonerde-, Chromoxyd-, Zinkoxyd- und Eisenoxydsalze beeinträchtigen die volumetrische Bestimmung des Bleies nicht. Dagegen ist die Anwesenheit von Salzen des Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Eisenoxyduls unstatthaft. Wismuth und Kupfer üben gleichfalls einen störenden, kleine Mengen von Silber dagegen keinen nachtheiligen Einfluss auf die maassanalytische Bestimmung des Bleies aus.

Die vom Verfasser mitgetheilten Belege beweisen die Genauigkeit der Methode.

Bromwasserstoffsäure als scharfes Reagens auf Kupfer empfehlen H. Endemann und G. Prochazka ***). Die Reaction beruht darauf, dass eine Lösung von Kupferbromid beim Verdunsten oder Behandeln

*) Wie es Volhard zur Trennung des Eisens von Mangan vorgeschlagen hat (vergl. diese Zeitschrift **20**, 278).

**) 0.0013 *g* Blei in 1 *cc*.

***) Journ. of the american chem. soc. **1**, 525; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 1144; Archiv der Pharmacie [3 R.] **17**, 395.

mit Wasser entziehenden Agentien zunächst dunkel rothbraun, schliesslich fast schwarz wird. Versetzt man die zu prüfende kupferhaltige Flüssigkeit mit überschüssiger concentrirter Bromwasserstoffsäure, so kann der die Gegenwart von Kupfer anzeigende Farbenwechsel sofort eintreten, wird aber stets bei langsamem Verdunsten erhalten werden. Nach den Verfassern soll $^1/_{100}$ *mg* Kupfer noch eine rosarothe Färbung hervorbringen. Die Anwesenheit grösserer Mengen von Eisen beeinträchtigt die Reaction.

Zur Scheidung und Bestimmung des Arsens. Die zuerst von Schneider und Fyfe für forensische Zwecke angegebene und von Anderen mannigfach abgeänderte Methode,*) das Arsen durch Destillation mit Salzsäure abzuscheiden, ist von Emil Fischer**) zu einer allgemeinen analytischen umgestaltet worden. Das Verfahren gründet sich darauf, dass Arsen, einerlei in welcher Oxydationsstufe es vorliegt, bei der Destillation mit Eisenchlorür und Salzsäure rasch und vollständig übergeht, während sämmtliche andere Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in der eisenhaltigen Flüssigkeit zurückbleiben.

Die zu untersuchende Substanz löst man am besten in Salzsäure auf, nöthigen Falls unter Zusatz von chlorsaurem Kali. Salpetersäure darf in der Lösung nicht vorhanden sein; ein etwaiger Gehalt muss durch Abdampfen mit Schwefelsäure entfernt werden, von welch' letzterer kleinere Mengen ohne schädlichen Einfluss sind. Die Schwefelverbindungen des Arsens, Antimons und Zinns werden zu weiterer Verarbeitung vorbereitet, indem man sie nach Bunsen***) in alkalischer Lösung mit Chlor behandelt und den grössten Theil des gebildeten chlorsauren Kalis durch kurzes Erwärmen mit concentrirter Salzsäure zerstört.

Als Destillationsgefäss benutzt der Verfasser einen Rundkolben von ca. 600 *cc* Inhalt mit langem Halse, welchen er unter einen Winkel von 45° stellt, um zu verhindern, dass Theilchen der siedenden Flüssigkeit von den Wasserdämpfen mechanisch mit übergerissen werden. Der Kolben wird durch ein gebogenes Glasrohr mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. †)

*) Vergl. diese Zeitschrift **14**, 250.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13, 1778; Liebig's Annalen **208**, 182.

***) Liebig's Ann. d. Chem. **192**, 305; diese Zeitschrift **18**, 264.

†) Werden hierbei Gummistopfen verwandt, so müssen dieselben zuvor durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge von Schwefel befreit werden.

Die arsenhaltige Flüssigkeit wird mit 10 bis 20 *cc* einer kalt gesättigten Lösung von Eisenchlorür *) versetzt, mit 20 procentiger Salzsäure auf circa 150 *cc* verdünnt und so destillirt, dass in der Minute 2 bis 3 *cc* übergehen. Die Destillation wird unterbrochen, wenn die Flüssigkeitsmenge im Kolben nur noch 30 bis 35 *cc* beträgt; diesen Punkt bezeichnet man zweckmässig durch einen zuvor aufgeklebten Papierstreifen.

Ist nicht mehr als 0,01 *g* Arsen vorhanden, so genügt eine Destillation; bei grösseren Mengen muss die Operation wiederholt werden. Man lässt dann den Kolben einige Minuten abkühlen, fügt 100 *cc* 20 procentiger Salzsäure zu und destillirt von Neuem. Bei Quantitäten von 1 *g* arseniger Säure reicht eine viermalige Destillation aus, um das Arsen vollständig aus dem Rückstand zu entfernen. In dem Destillate bestimmt man entweder das Arsen gewichtsanalytisch als Trisulfid oder jodometrisch nach vorheriger Neutralisation mit kohlensaurem Kali.

Die Trennung des Arsens von Blei, Kupfer, Wismuth, Cadmium und Quecksilber **) soll durch einmalige Destillation vollständig gelingen. Sind Antimon und Zinn zugegen, so kann das Destillat geringe Mengen dieser Metalle enthalten. Um eine vollständige Scheidung des Arsens von Antimon und Zinn zu erreichen, verfährt man am besten so, dass man zunächst die Destillation wie beschrieben ausführt und nur die zuerst übergehenden Antheile — ungefähr die Hälfte des sich ergebenden Gesammtdestillates — getrennt auffängt. Diese erste Hälfte, welche weitaus den grössten Theil des Arsens enthält, wird für sich allein unter Zusatz von 3 bis 5 *cc* Eisenchlorür bis auf 30 *cc* abdestillirt, dann die zweite Hälfte des Gesammtdestillates nachgefüllt und auf dasselbe Volumen eingeengt. In dem sich nun ergebenden Destillat hat man alles Arsen, in den beiden Rückständen neben Eisen Zinn und Antimon.

Liegt der Fall vor, dass der Destillationsrückstand neben Eisen nur Antimon enthält, und hat man zur Trennung von Eisen mit Schwefel-

*) Zur Herstellung derselben übergiesst man überschüssige Eisenfeile mit 25 procentiger Salzsäure, lässt die erste Einwirkung vorübergehen, erwärmt, bis die Wasserstoffentwicklung fast beendet ist und filtrirt. Aus der so erhaltenen Lösung scheiden sich in der Kälte bei längerem Stehen Krystalle ab.

**) Der Verfasser weist ausdrücklich darauf hin, dass die beträchtliche Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids mit Wasserdämpfen durch grössere Mengen von Eisenchlorür vollständig aufgehoben wird.

wasserstoff gefällt, so verfährt man zweckmässig zur Bestimmung des Antimons in folgender Weise:

Man löst den feuchten Schwefelantimon-Niederschlag in heisser Salzsäure, oxydirt mit chlorsaurem Kali, fällt in der Kälte mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das abgeschiedene Pentasulfid in der von Bunsen angegebenen Weise. Der Verfasser gibt diesem Verfahren gegenüber dem von Bunsen mitgetheilten den Vorzug, da sich das Schwefelantimon nach seinen Erfahrungen nur selten vollständig in Kalilauge löst.

Die angeführten Beleganalysen stimmen sehr gut überein, und wird sich die Methode vorzüglich zur Trennung von Arsen und Zinn empfehlen.

Zur quantitativen Bestimmung der arsenigen Säure bei Anwesenheit von Arsensäure. Leopold Mayer*) gründet die von ihm empfohlene Methode auf die bekannte Reaction der arsenigen Säure. aus einer kochenden ammoniakalischen Silberlösung metallisches Silber zu fällen. Wie von dem Verfasser angestellte Versuche ergaben, geht die Umsetzung genau nach der Gleichung vor sich:

$$AsO_3 + 2\,AgO = AsO_5 + 2\,Ag$$

Das Verfahren ist natürlich nur anwendbar, wenn neben arseniger Säure keine Substanz vorhanden ist, welche unter den gegebenen Bedingungen Silberlösung reducirt.

Zur Ausführung kocht man die mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd versetzte, stark ammoniakalische Lösung während einer halben Stunde. Das Silber scheidet sich dann als feines Pulver aus, welches nach dem Abfiltriren mit warmem Ammoniak **) und etwas salmiakhaltigem Wasser ausgewaschen wird. Sein Gewicht liefert nach obiger Gleichung umgerechnet den Gehalt an arseniger Säure. Sollten sich Antheile des reducirten Silbers in Form eines Spiegels an den Wandungen des Gefässes niedergeschlagen haben, so werden diese geringen Mengen in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure gefällt und gleichfalls als Silber bestimmt. Nach den Erfahrungen des Verfassers reicht die Kohle des Filters zur Reduction dieser kleinen Quantitäten Chlorsilber aus.

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **22**, 103.

) Nach Stas (diese Zeitschrift **6, 426) löst sich gefälltes metallisches Silber bei Gegenwart von Luft merklich in Ammoniak. E. H.

Die theilweise bei Gegenwart von Arsensäure ausgeführten Beleganalysen lieferten sehr befriedigende Resultate.

Eine maassanalytische Bestimmung der Chromsäure, wenn solche als neutrales chromsaures Alkali vorliegt, ermöglicht M. Richter,*) indem er mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, deren Gehalt bekannt ist, vollständig ausfällt und im Filtrate den Ueberschuss an salpetersaurem Silberoxyd mit Kochsalzlösung volumetrisch ermittelt.

Die Bestimmung führt er wie folgt aus:

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einem Viertelliter-Kolben mit einer abgemessenen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt und zwar mit so viel, dass nach Erfüllung der Gleichung

$$KO, CrO_3 + AgO, NO_5 = KO, NO_5 + AgO, CrO_3$$

noch überschüssiges salpetersaures Silberoxyd vorhanden ist. Der Kolben wird nun bis an die Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter abgegossen. Um im Filtrate das überschüssig angewandte salpetersaure Silberoxyd zu finden, füllt man die Flüssigkeit in eine Bürette und titrirt mit derselben eine Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt.

Die mitgetheilten Analysenresultate sind zufriedenstellend.

Zur Erkennung der Chlorchromsäure hat H. W. Wiley**) eine Reaction angegeben, welche an Empfindlichkeit die gewöhnlich angewandte — eintretende Gelbfärbung bei Zusatz von Ammoniak — übertreffen soll.

Er bringt in ein Porzellanschälchen einen Tropfen Schwefelsäure, fügt etwas Strychnin zu und rührt mit einem Glasstab um, nachdem er denselben zuvor mit der Chlorchromsäure enthaltenden Flüssigkeit benetzt hat. Es tritt dann die bekannte blauviolette Färbung ein, die das Strychnin beim Behandeln seiner schwefelsauren Lösung mit kleinen Mengen von Oxydationsmitteln charakterisirt. Nach den Versuchen des Verfassers veranlasst unter denselben Umständen freies Brom weder für sich eine Farbenreaction, noch beeinträchtigt es den Nachweis der Chlorchromsäure.

*) Chemiker-Zeitung **5**, 851.

) American Chemical Journal **2, 48.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen hat Georg Dragendorff in Form eines selbständigen soeben erschienenen Buches*) bearbeitet, auf welches ich die Leser unserer Zeitschrift besonders aufmerksam machen möchte.

Der Verfasser, welcher ja gerade auf diesem Gebiete schon lange mit Erfolg thätig ist, hat darin auf Grund seiner vielseitigen Erfahrungen einen vollständigen Gang der Analyse angegeben, um alle wichtigeren Bestandtheile der Pflanzen abzuscheiden, zu erkennen und zu bestimmen. An diesen systematischen Gang, der natürlich in jedem speciellen Falle in besonderer Weise zur Anwendung gebracht werden muss, schliesst sich sodann eine ausführliche und übersichtliche Angabe der Specialmethoden zur Bestimmung und Erkennung einzelner Bestandtheile. Das Buch, welches bei einem verhältnissmässig geringen Umfang einen ausserordentlich reichen Inhalt darbietet, wird daher jedem, der sich mit der Analyse von Pflanzen oder deren Theilen beschäftigt, als ein zuverlässiger Rathgeber und ein vortreffliches Nachschlagebuch willkommen sein.

Ueber das Spectrum des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen ist eine ganze Reihe von Abhandlungen von G. D. Liveing und Dewar,**) J. N. Lockyer,***) A. S. Herschel,†) W. M. Watts††) und von G. D. Liveing†††) veröffentlicht worden. Die Verfasser haben ihre Ansichten darüber ausgesprochen, ob gewisse Linien resp. Bänder im Spectrum des blauen Kegels der Bunsen'schen Flamme,

---

*) Der vollständige Titel ist: Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen, bearbeitet von Dr. Georg Dragendorff, ord. Professor der Pharmacie an der Universität Dorpat. Göttingen Vandenhoeck und Ruprecht's Verlag 1882.

) Proc. Roy. Soc. **30, 152, 490 und 494. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **5**, 118.

***) Proc. Roy. Soc. **30**, 335, 461. — Nature **22**, 4, 309 und 662. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **5**, 118.

†) Nature **22**, 320. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **5**, 118.

††) Nature **23**, 197 u. 266. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **5**, 118.

†††) Nature **23**, 265. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **5**, 118.

resp. der Cyanflamme dem Kohlenstoff als solchem oder einer Verbindung desselben mit Wasserstoff resp. Stickstoff angehören. Ich kann bezüglich der Einzelheiten nur auf die Originalabhandlungen verweisen.

Zur Nachweisung von Wasser in Alkohol und Aether. Wenn man 2 Theile Citronensäure und 1 Theil Molybdänsäure in einer Porzellanschale bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, so erhält man eine dunkelblaue Masse, welche sich in Wasser mit schwach gelbbräunlicher Farbe löst. Tränkt man Papierstreifen mit der Flüssigkeit und trocknet sie bei 100°, so erscheinen sie blau, verlieren aber diese Farbe wieder, wenn man sie in Wasser taucht. Nach C. Mann*) eignen sich nun die in beschriebener Weise getränkten Papierstreifen zur Prüfung von Alkohol und Aether auf einen Wassergehalt. Die genannten Körper wirken nämlich im reinen Zustande nicht auf die blaue Farbe ein, enthalten sie aber Wasser, so tritt Entfärbung ein und zwar um so rascher, je mehr Wasser vorhanden ist.

Zur Unterscheidung von Petroleumnaphta, Braunkohlennaphta und Benzol eignen sich nach Alfred H. Allen**) besonders die Unterschiede in folgenden Punkten:

1. im specifischen Gewicht,
2. im Siedepunkt,
3. in ihrem Verhalten zu Steinkohlenpech,
4. in ihrem Verhalten zu Carbolsäure,
5. in ihrem Verhalten gegen rauchende Salpetersäure.

Diese Verschiedenheiten lassen sich am besten aus nachstehender Uebersicht entnehmen.

	Petroleumnaphta.	Braunkohlennaphta.	Benzol.
1. Spec. Gewicht	0,690	0,718	0,876
2. Siedepunkt	65°	66°	80°
3. Steinkohlenpech	wird wenig angegriffen, auch nach längerer Berührung erscheint die Flüssigkeit kaum gefärbt.	verhält sich ähnlich wie gegen Petroleumnaphta.	wird sofort zu einer dunklen Flüssigkeit gelöst.
4. 1 Volum Carbolsäure mit 4 Volumen der Flüssigkeit geschüttelt	wird nicht aufgelöst, die Flüssigkeiten mischen sich nicht.	die Flüssigkeiten bilden eine homogene Mischung.	die Flüssigkeiten bilden eine homogene Mischung.

*) Archiv d. Pharm. [3. R.] **17**, 122.

) Archiv d. Pharm. [3. R.] **18, 394.

	Petroleumnaphta.	Braunkohlennaphta.	Benzol.
5. Mit rauchender Salpetersäure (4 Volumen) behandelt	bleibt mehrere Minuten unverändert.	wird heftig angegriffen, es bilden sich über der Salpetersäure zwei getrennte Schichten, von denen die untere von rauchender Schwefelsäure aufgelöst wird.	heftige Einwirkung unter Bildung von Nitrobenzol.

Allen hat auch das Verhalten der schwerer flüchtigen Bestandtheile des Rohpetroleums und des Braunkohlen- resp. Schieferöls auf ihr Verhalten gegen Carbolsäure untersucht und fand, dass dieselben sich damit nicht mischen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Um Stickstoff in organischen Körpern nachzuweisen, hat zuerst Lassaigne ein Verfahren vorgeschlagen, das jetzt vielfach angewandt wird und darauf beruht, dass man die zu prüfende Substanz mit Natrium erhitzt und dann das gebildete Cyan mit Hülfe von Eisenoxyd enthaltendem Eisenvitriol und etwas Salzsäure durch die Bildung von Berlinerblau erkennt.

Oscar Jacobsen*) macht nun neuerdings die Mittheilung, dass nach seinen Erfahrungen diese Reaction dann nicht immer mit Sicherheit eintrete, wenn die Substanz ausser Stickstoff auch noch Schwefel enthalte. Die Erklärung hierfür findet er in der Annahme, dass sich in diesem Falle kein Cyanid, sondern ein Rhodanid bilde. Dieses Rhodanid wird beim Erhitzen mit überschüssigem Natrium zwar wieder zersetzt, allein es soll dann Sulfid aber kein Cyanid entstehen.

Sollte aber ein Theil des Rhodanids noch unzersetzt geblieben sein, so kann derselbe wie der Verfasser sagt »bei der Prüfung mit Eisensalz und gewöhnlich sehr überschüssiger Salzsäure ebenfalls der Wahrnehmung entgehen.«

Um die Reaction auch bei Gegenwart von Schwefel hervorzurufen, empfiehlt der Verfasser, die Substanz, vor dem Erhitzen mit Natrium, mit mindestens der vier- bis fünffachen Menge Eisenpulver zu mischen.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **12**, 2316.

Es soll dadurch die Entstehung von Rhodannatrium verhindert werden, und sich Cyannatrium bilden, das dann natürlich Berlinerblau geben kann.

Gegen diesen Vorschlag ist nun Jra Remsen*) aufgetreten. Er zieht zunächst die Beobachtung Jacobsen's in Zweifel, dass der Schwefel einen störenden Einfluss auf die Lassaigne'sche Reaction ausübe, da sie ihm auch bei schwefelhaltigen Substanzen (namentlich den von Jacobsen als Beispiele angeführten) niemals versagt habe. Dann aber wendet er sich gegen die Anwendung des Eisenpulvers, da man bei derselben auch mit völlig stickstofffreien Körpern die Berlinerblaureation bekomme. Nach dem Verfasser soll nämlich das mit Wasserstoff reducirte Eisenpulver, so lange es noch frisch ist, die Fähigkeit haben, Stickstoff zu absorbiren, der dann beim Schmelzen mit Natrium und organischer Substanz Cyanid bildet. So beobachtete Remsen beim Schmelzen von sorgfältigst gereinigtem Zucker und Seignettesalz mit Natrium allein keine Cyanbildung, dieselbe trat aber in erheblichem Maasse ein, als er auch noch Eisenpulver zufügte. Eisenpulver, welches länger an der Luft gestanden hat, verliert die Fähigkeit, Stickstoff aufzunehmen und bewirkt dann auch bei stickstofffreien Substanzen nicht mehr das Eintreten der fraglichen Reaction.

Uebrigens sagt Jacobsen in Betreff des Eisens: »Natürlich darf ein Gemenge des anzuwendenden Eisenpulvers mit einer stickstofffreien Substanz, z. B. Zucker, bei dieser Prüfung keine Blau- resp. Grünfärbung erkennen lassen.«

Eine definitive Entscheidung der Frage ist durch diese Arbeiten um so weniger herbeigeführt, als sie beide dadurch veranlasst worden sind, dass sich die Autoren nicht darüber einigen können, ob ein von beiden dargestellter Körper Stickstoff enthält oder nicht.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in stickstoffhaltigen organischen Substanzen hat W. H. Perkin**) ein von dem gewöhnlichen etwas abweichendes Verfahren vorgeschlagen.

Die gewöhnlich angewandte Schicht von metallischem Kupfer, welche bekanntlich die Anwendung von freiem Sauerstoff bei der Verbrennung nur in beschränktem Maasse zulässt, ersetzt der Verfasser durch eine 10—15 *cm* lange Schicht von gefälltem Mangansuperoxyd und neutralem

*) American chem. Journal 3, 134.

**) Journ. of the chem. soc. 1880, p. 121 u. 457.

chromsauren Kali*) und führt die Verbrennung im beiderseits offenen Rohre mit Hülfe eines Sauerstoffstromes aus. Während des der eigentlichen Verbrennung vorhergehenden Erhitzens der bis auf die Substanz ganz beschickten Röhre im Luftstrom, wird die Mischung heftig geglüht, während der eigentlichen Verbrennung dagegen erhält man sie nur auf einer Temperatur von 200—250°.

Nach den vom Verfasser mitgetheilten Belegen werden auf diese Art alle Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in Form von Nitraten in der Mischung zurückgehalten.

Wenn man die Mischung jedesmal wieder ausglüht, so lässt sie sich wiederholt anwenden, ohne ihre Absorptionsfähigkeit zu verlieren. Perkin konnte bei 7maligem Gebrauche derselben Quantität keine Abnahme der Wirkung bemerken. Zur Herstellung der Mischung wird gefälltes Mangansuperoxydhydrat mit einer concentrirten Lösung von neutralem chromsaurem Kali, dem etwa $^1/_{10}$ saures chromsaures Kali**) beigemengt ist, zu einer dicklichen Masse angemacht, getrocknet und geglüht.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen. S. W. Johnsohn und E. H. Jenkins***) bedienen sich bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung einer Modification der Dumas'schen Methode, mit welcher sie sehr gute Resultate erzielen und die sie in allen ihren Einzelheiten ausführlich mitgetheilt haben. Während man gewöhnlich den Stickstoff durch Kohlensäure in den Messcylinder treibt, benutzen die Verfasser, wie es auch schon von Frankland und Armstrong,†) von Gibbs††) und von Pflüger†††) vorgeschlagen worden ist, eine Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe, mit der sie das Gas in einen Schiff'schen Sammelapparat§) überführen.

---

*) Der Verfasser erkannte nach verschiedenen Versuchen mit chromsaurem Kali, chromsaurem Natron und Manganoxyd schliesslich die genannte Mischung als am wirksamsten.

**) Das saure chromsaure Kali wird deshalb zugefügt, weil dem Mangansuperoxyd von der Fällung her leicht noch etwas Alkali anhaftet, welches, wenn es nicht gebunden wird, Kohlensäure absorbiren kann.

***) American chem. Journ. **2**, 27.

†) Diese Zeitschr. **8**, 489.

††) Diese Zeitschr. **11**, 206.

†††) Diese Zeitschr. **18**, 296.

§) Diese Zeitschr. **7**, 430; **20**, 257.

Die Verbrennungsröhre wird circa 70 *cm* lang gewählt, am hinteren Ende etwas nach unten umgebogen und in der durch Fig. 22 angedeuteten Weise beschickt. Es befindet sich also hinten chlorsaures Kali, dann die Mischung der Substanz mit pulverigem Kupferoxyd und das zum Nachspülen verwandte Kupferoxyd, eine Schicht von metallischem Kupfer, dann körniges Kupferoxyd*) und etwas doppelt kohlensaures Natron. Das letzte Ende ist mit Asbestfasern ausgefüllt und die verschiedenen Schichten sind, wie in der Fig. 22 angedeutet, durch Asbestpfropfen getrennt.

Fig. 22.

KO, ClO_5 — Mischung — Nachspülung — Cu — CuO — NaO, HO, $2CO_2$ — Asbest

8 *cm* — 30 *cm* — 8 *cm* — 12 *cm* — 8 *cm* — 3 *cm* — 10 *cm*

Vor der Ausführung der Verbrennung pumpt man die Röhre mit der Quecksilberluftpumpe ganz aus und prüft, ob der Apparat schliesst, indem man den Quecksilberzufluss abstellt und beobachtet, ob das Quecksilber seinen Stand einige Minuten behält. Dann erhitzt man die kleine Schicht von doppelt kohlensaurem Natron und füllt so die Verbrennungsröhre und die Fallröhre der Pumpe mit Kohlensäure. Nun führt man die Gasableitungsröhre der Pumpe in den Sammelapparat ein und zwar so, dass sie unter dem Quecksilberabschluss mündet. Hierauf führt man die Verbrennung ganz in gewöhnlicher Weise aus und erhitzt zuletzt, wenn die Gasentwicklung fast aufgehört hat, das chlorsaure Kali. Der hierdurch entwickelte Sauerstoff beendigt die Verbrennung der organi-

*) Dieses Kupferoxyd hat den Zweck, etwa von dem metallischen Kupfer absorbirten oder auch an der heissen Kupferschicht aus Wasser gebildeten Wasserstoff zu verbrennen. Vergl. auch M. Gruber auf der folgenden Seite und Ludwig, diese Zeitschrift **20**, 479.

schen Substanz und oxydirt das reducirte Kupfer. Durch die vorgelegte längere Schicht von metallischem Kupfer wird das Eintreten von Sauerstoff in den Sammelapparat verhindert. Sobald der Sauerstoff die Kupferschicht erheblich zu oxydiren beginnt, unterbricht man seine Entwicklung und setzt die Pumpe in Gang. Das Gas wird hierdurch völlig in die Messröhre übergeführt, während das Quecksilber aus der seitlichen Röhre des Sammelapparates herausläuft. Die Methode soll, wie schon erwähnt, sehr gute Resultate liefern.

Auch Max Gruber*) beschreibt die von ihm befolgte Art der Dumas'schen Stickstoffbestimmung ausführlich.

Er benutzt eine 95—100 *cm* lange Verbrennungsröhre, zieht sie am hinteren Ende zu einem Schnabel aus und füllt sie folgendermaassen: Ein Asbestpfropf, 25—30 *cm* doppelt kohlensaures Natron, ein Asbestpfropf, 8 *cm* körniges Kupferoxyd, ein Asbestpfropf, die Mischung der Substanz mit feinkörnigem Kupferoxyd etwa 12 *cm*, Nachspülung mit pulverigem Kupferoxyd etwa 8 *cm*, ein Asbestpfropf, ein Pfropf aus Kupferdrahtnetz, 8 *cm* körniges metallisches Kupfer, abermals ein Kupferdrahtnetzpfropf, 8 *cm* Kupferoxyd**) und schliesslich wieder ein Asbestpfropf.

Am Anfang leitet Gruber aus einem Kipp'schen Apparate Kohlensäure durch die Röhre, um die Luft auszutreiben, schmilzt das hintere Ende der Röhre zu und verdrängt dann die aus Marmor entwickelte lufthaltige Kohlensäure***) durch solche, die er durch Erhitzen von einem Theil des doppelt kohlensauren Natrons erzeugt. Die eigentliche Verbrennung wird wie gewöhnlich ausgeführt und zum Schluss wird alles Gas durch aus dem doppelt kohlensauren Natron entwickelte Kohlensäure in das Messrohr übergeführt. Nach der Absorption der Kohlensäure wird der Messcylinder in ausgekochtes Wasser†) gebracht und über diesem die Ablesung gemacht.

Gruber vergleicht die in eben beschriebener Weise ausgeführte Dumas'sche Methode mit der von Varrentrapp und Will angegebenen, um einen weiteren Beitrag zur Lösung der viel ventilirten

*) Zeitschrift für Biologie **16**, 367. Vom Verfasser eingesandt.

**) Siehe die Anmerkung auf der vorigen Seite.

***) Wie man auch aus Marmor luftfreie Kohlensäure erhalten kann, hat A. Bernthsen ganz kürzlich diese Zeitschrift **21**, 63 angegeben.

†) Das gewöhnliche lufthaltige Wasser entwickelt beim Zusammentreffen mit Kalilauge, welche ein sehr geringes Absorptionsvermögen für Luft hat, einen Theil derselben in Form von Gasbläschen, die in dem Messcylinder aufsteigen und das Volum des Stickstoffs zu gross erscheinen lassen.

Frage*) zu liefern, ob sich das letztere Verfahren zur Stickstoffbestimmung in Eiweisskörpern anwenden lässt oder nicht.

Eine endgültige Entscheidung des Gegenstandes gibt der Verfasser nicht, sondern er constatirt nur, dass es auch ausser den Nitrokörpern noch andere gibt, bei denen der Stickstoff sich nicht durch Erhitzen mit Natronkalk bestimmen lässt, und er gibt die Möglichkeit zu, dass auch unter den Eiweissstoffen solche Körper sich finden könnten. Für die von ihm untersuchten Substanzen (Fleisch und Erbsen) aber ist nach seinen Versuchen die Varrentrapp-Will'sche Methode vollkommen brauchbar.

In Betreff der Ausführung der Natronkalkverbrennung ist vor einiger Zeit von Makris**) vorgeschlagen worden, man solle, um der Dissociation und der beim Durchsaugen von Luft eintretenden Verbrennung des Ammoniaks vorzubeugen, nur mässig glühen und der Substanz reinen Zucker zusetzen, dessen Verbrennungsproducte das Ammon verdünnen. Gruber hält diese Vorsichtsmaassregeln für ganz unnöthig, da die Verhältnisse bei der wirklichen Ausführung einer Stickstoffbestimmung ganz abweichend von denen der von Makris angestellten Versuche seien, so dass ein irgend nennenswerther Fehler durch Dissociation oder Verbrennung des Ammoniaks gar nicht eintreten könne.

Gruber erhitzte bei allen seinen Bestimmungen absichtlich bis zur starken Rothglut, ohne einen Nachtheil zu bemerken. Nur in einem Falle spricht sich Gruber für den Zuckerzusatz nach Makris aus, nämlich dann, wenn es sich um die Verbrennung eines dem Platinsalmiak analogen Körpers handelt, welcher beim Erhitzen freies Chlor liefert, denn dieses bildet mit den Basen Chloride und Chlorate. Die letzteren aber zersetzen sich wieder unter Sauerstoffabgabe und dieser Sauerstoff kann einen Theil des Ammoniaks verbrennen.

Gassend und Quantin***) theilen gleichfalls ihre Erfahrungen über die Stickstoffbestimmung mit Hülfe von Natronkalk mit. Dieselben stehen in directem Widerspruch zu den eben besprochenen Angaben Gruber's. Nach den Verfassern soll das Resultat der Analyse fast gesetzmässig abhängen von der Menge der angewandten Substanz, der Länge des Rohres und der Dauer der Verbrennung, so dass es leicht soll vorkommen können, dass zwei unter denselben Bedingungen ausge-

*) Vergl. die Literaturangabe in dieser Zeitschrift **19**, 91.

) Diese Zeitschrift **16, 249.

***) Moniteur scientifique [3. sér.] **10**, 1259.

führte Bestimmungen sehr gut unter einander übereinstimmende Resultate ergeben und doch erheblich falsch*) sind.

Die Langsamkeit der Verbrennung und die Länge der glühenden Natronkalkschicht sollen die Dissociation begünstigen. Eine zu grosse Substanzmenge soll dadurch zu wenig ergeben, dass nicht alles Ammoniak absorbirt wird. Nach den Verfassern nimmt nämlich bei rascher Entwicklung die vorgeschlagene Schwefelsäure nur dann sicher alles Ammoniak auf, wenn sie noch nicht mehr als bis zur Hälfte gesättigt ist.

Als Bedingungen, die man einhalten müsse, wenn man hoffen wolle, allen Stickstoff auch wirklich als Ammoniak zu finden, werden folgende angegeben:

1) Man nehme nie mehr Substanz, als dass das entstehende Ammoniak höchstens die Hälfte der vorgeschlagenen Säure neutralisirt.
2) Man wähle das Rohr nicht länger als 40 *cm*.
3) Man leite die Verbrennung so rasch, dass sie nie länger als 30 Minuten dauert. Um hierbei zu vermeiden, dass durch die heftige Gasentwicklung Natronkalktheilchen in die vorgelegte Säure gerissen werden, bringt man einen dichten Asbestpfropfen vor die Natronkalkschicht.

Anstatt das bei der Varrentrapp-Will'schen Methode gebildete Ammoniak mit Platinchlorid oder durch Zurücktitriren der nicht gesättigten Säure zu bestimmen, hat Mohr empfohlen, die vorgeschlagene Salzsäure zur Trockne einzudampfen und in dem zurückbleibenden Salmiak das Chlor durch Titriren mit Silberlösung unter Benutzung von chromsaurem Kali als Indicator zu bestimmen.

Stromeyer**) fand nun bei Verbrennungen von Knochenmehl, Hornpulver etc., dass sich die Salzsäure sehr dunkel färbte und dass, wenn auch ein Theil der färbenden Substanz beim Wiederauflösen des eingedampften Salmiaks als pechartige, rothe Masse zurückblieb, das Filtrat doch noch zu stark gefärbt war, um die Titrirung mit Hülfe von chromsaurem Kali ausführen zu können.

In solchen Fällen kann man aber leicht eine wasserhelle Lösung

*) So theilen z. B. die Verfasser mit, dass sie mit ein und derselben Substanz drei Verbrennungen ausgeführt haben, wovon die beiden ersten in 55 resp. 50 Minuten, die dritte in 30 Minuten beendigt wurde, und die als Resultat ergaben 9,460, 9,467 und 11,530%, so dass die beiden ersten übereinstimmen und 2% zu niedrig sind.

) Pharm. Zeitschrift für Russland **19, 52.

erzielen, wenn man die zur Trockne eingedampfte Masse mit Wasser aufweicht, einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron zufügt, wieder zur Trockne eindampft und gelinde glüht. Wenn man jetzt mit Wasser aufnimmt, erhält man zwar noch einen kohligen Rückstand, aber die Lösung, die alles Chlor enthält, ist völlig farblos.

Um für die Stickstoffbestimmung in Haaren, Wollstaub etc. eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, empfiehlt C. Krauch*) neuerdings, wie es schon früher von Grete**) und von Grandeau***) vorgeschlagen worden ist, die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln und dann den Säureüberschuss mit kohlensaurem Kalk (Grete verwendet Natronkalk) abzustumpfen. Man erhält so eine leicht pulverisirbare und mischbare Masse, aus der man leicht eine für die Verbrennung nicht zu grosse, dem Durchschnittsgehalt entsprechende Probe nehmen kann.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Flüchtigkeit des Glycerins †) bei einer Temperatur von etwa 90° hat G. Couttolenc††) eine Anzahl von Versuchen angestellt. Er erhitzte 1) reines Glycerin von 1,2424 specifischem Gewicht für sich in einer gewogenen Schale auf dem Wasserbade und bestimmte den Gewichtsverlust; 2) vermischte er das Glycerin mit Sand und verfuhr in gleicher Weise und 3) setzte er einer gewogenen Glycerinmenge wiederholt Wasser in verschiedenen Mengen zu und erhitzte im Wasserbade. Durch Wägen des Rückstandes bestimmte er dann, ob und in welcher Weise die mit den Wasserdämpfen weggeführten Glycerinmengen von den in derselben Zeit aus reinem Glycerin verdampfenden differirten.

Die Resultate seiner Versuche fasst Couttolenc in folgende Sätze zusammen:

1) Wässriges Glycerin verliert sein Wasser bei fünfstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade (etwa 90°).
2) die Verdampfung des Glycerins geht dann weiter in ziemlich regelmässiger Weise vor sich und zwar verdampfen etwa 0,00317 *g* pro Quadratcentimeter Oberfläche und Stunde.

---

*) Chemikerzeitung **5**, 703.

) Diese Zeitschr. **18, 486.

***) Handbuch d. agriculturchem. Analyse p. 18.

†) Vergl. Clausnizer, diese Zeitschrift **20**, 67.

††) Bull. de la société chimique **36**, 133.

3) Diese Verdampfung vermindert sich bei einer Erniedrigung der Temperatur ausserordentlich stark.
4) Die Verdampfungsmenge ist ziemlich genau proportional der Oberfläche und nimmt daher beim Zumischen von Sand in hohem Maasse zu.
5) die dem Glycerin zugesetzte Wassermenge beeinflusst die Menge des verdampfenden Glycerins in der Art, dass bei einem grösseren Wasserzusatz sich mehr Glycerin verflüchtigt, doch sind diese Mengen nicht direct den Wassermengen proportional.
6) Es lässt sich demnach keine genaue Bestimmung des Glycerins durch Trocknen bei der erwähnten Temperatur erreichen.

Zur Bestimmung der freien Säure in fetten Oelen sind schon früher von Burstyn*) und neuerdings auch von Laugier**) Methoden angegeben worden, welche darauf beruhen, dass die freie Säure dem Oele durch Schütteln mit 90 procentigem Alkohol entzogen und dann in dieser Lösung durch Titriren resp. durch Ermittelung des specifischen Gewichtes bestimmt wird. Selbstverständlich wird dabei vorausgesetzt, dass die freie Säure völlig in den Alkohol übergeht und das Oel säurefrei zurückbleibt. Dass diese Voraussetzung, wenigstens bei den Burstyn'schen Methoden, bei denen nur einmal mit dem gleichen oder doppelten Volum Alkohol geschüttelt wird, nicht richtig ist, hat G. Merz durch directe Versuche nachgewiesen, über welche in dieser Zeitschrift **17**, 390 berichtet ist. Er fand, dass bei nur einmaligem Ausschütteln bis zu $^3/_4$ der vorhandenen freien Säure in dem Oele zurückbleiben kann. Er schlug deshalb vor, das Oel mit dem fünf- bis zehnfachen Volumen Alkohol zu übergiessen, etwas Curcumatinctur zuzusetzen und unter heftigem Umschütteln mit Natronlauge direct zu titriren.

Franz Hofmann***) und E. Geissler†) empfahlen statt dessen das Oel in Aether zu lösen und mit einer alkoholischen Kalilösung zu titriren. Neuerdings hat F. Stohmann††), wie es scheint ohne die Arbeit von Merz zu kennen, das Verhalten von säurehaltigem Oele zu Alkohol von neuem studirt. Auch er fand, dass durch einmaliges

*) Diese Zeitschrift **11**, 283 und **17**, 387.
) Diese Zeitschrift **20, 133.
***) Beiträge zur Anatomie und Physiologie, als Festgabe Carl Ludwig zum 15. October 1874 gewidmet.
†) Diese Zeitschrift **17**, 393.
††) Journal f. praktische Chemie [N. F.] **24**, 506. Vom Verfasser eingesandt.

Schütteln mit Alkohol die Säure noch nicht zur Hälfte aus dem Oele ausgezogen wird, ja selbst nach 6maligem Ausschütteln enthielt das Oel noch erhebliche Säuremengen. Schliesslich stellte der Verfasser sogar fest, dass ein säurearmes Oel aus einer alkoholischen Fettsäurelösung beim Schütteln Säure aufnimmt.*) Er schlägt dann eine Methode vor, die mit der von Merz empfohlenen im Princip völlig übereinstimmt, nur verwendet Stohmann statt Natronlauge Barytwasser und statt Curcumatinctur Rosolsäurelösung.

Auch Charpentin**) theilt eine der Merz'schen ganz ähnliche Methode mit.

Die von Stohmann vorgeschlagene Methode hat von Rechenberg***) zu Untersuchungen über den Gehalt der Pflanzen- und Thierfette an freien Fettsäuren angewandt. Das Resultat derselben ergab im Gegensatze zu den früheren Mittheilungen von König, Kiesow und Aronheim†) und von der Becke,††) dass in den frischen Pflanzenfetten gerade wie bei den Thierfetten nur höchst geringe Mengen freier Fettsäuren vorhanden sind und dass sie demnach ebenfalls als Neutralfette bezeichnet werden müssen.

Bei dieser Gelegenheit machte der Verfasser die Erfahrung, dass die Stohmann'sche (Merz'sche) Methode, die bei den in Wasser unlöslichen Fettsäuren sehr gute Resultate gibt, auf Propionsäure, Buttersäure, Capron-, Capryl- und Caprinsäure nicht anwendbar ist. Es lässt sich nämlich kein Endpunkt feststellen, weil die Salze der genannten Säuren mit Alkalien und alkalischen Erden sich in Wasser, Alkohol und einem Gemisch von Alkohol und Aether mit stark alkalischer Reaction lösen.

Bei der Untersuchung der meisten Fette ist dieser Umstand ohne Bedeutung, weil dieselben höchstens Spuren dieser Säuren enthalten, dagegen ist er bei der Analyse der Butter von grosser Wichtigkeit, so dass der Verfasser es für möglich hält, dass die verschiedenen Angaben †††) über die normale Zusammensetzung der Butter zum Theil durch denselben zu erklären sind.

*) Bei der oben angeführten Methode von Laugier wird das Oel mit dem 5fachen Volumen Alkohol mehrmals, in der Regel 4mal ausgeschüttelt, so dass viel eher die Möglichkeit vorliegt, dass alle Säure aufgenommen wird, oder dass nur ein verschwindend kleiner Rest zurückbleibt.

) Journ. de Pharm. et de Chim [5. sér.] **2, 501; Arch. d. Pharm. [3. R.] **17**, 310.

***) Journal f. praktische Chemie [N. F.] **24**, 512. Vom Verfasser eingesandt.

†) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **17**, 12.

††) Diese Zeitschrift **19**, 291.

†††) Diese Zeitschrift **17**, 160; **18**, 68; **19**, 159 u. 237.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Analyse der Milch. Zur Bestimmung des Trockenrückstandes schlägt H. Hager*) vor, einen 16 *cm* langen und 12 *cm* breiten Filtrirpapierstreifen seiner Länge nach in der Mitte zusammenzulegen und den erhaltenen 6 *cm* breiten Streifen um ein cylindrisches Glasgefäss von 2,5—3 *cm* Durchmesser so zu wickeln, dass die gebrochene Kante nach oben, der offene Rand nach unten liegt. Letzterer wird nun zwei- bis dreimal eingelegt oder eingeschlagen. Der so erhaltene Papierbecher wird getrocknet, gewogen, darauf 2 *g* Milch tropfend eingewogen und wieder bei 60—100° C. auf einer Blechscheibe getrocknet.**)

Das Caseïn bestimmt Hager indem er in einem circa 120 *cc* fassenden Becherglase 20 *g* Milch und 10 *cc* Wasser mit 3,5—4 *g* einer fünfprocentigen weingeistigen Jodlösung, welche mit 30 *cc* 90 procentigen Weingeists verdünnt sind, mischt, 30 *cc* desselben Weingeists zusetzt, gut durchrührt und nach einer Viertelstunde auf ein mit Wasser frisch genässtes Filter bringt.***) Der Niederschlag wird mit 67—68 procentigem Weingeist gewaschen, bis er eine gelblichweisse oder weissliche Farbe zeigt. Nach dem Abtropfen und Absaugenlassen auf Fliesspapier wird der Niederschlag vom Filter getrennt und in dünner Schicht in einem tarirten 40—50 *cc* fassenden Becherglase zuerst bei 60—80°, schliesslich bei 100—110° getrocknet. Die erhaltene Masse entspricht $^5/_6$ der Laktoproteïnstoffe (hauptsächlich Caseïn) mit dem Butterfett.†) Nach der Wägung wird sie mittelst eines geeigneten Instrumentes von

*) Pharm. Centralhalle **22**, 316.

**) Sollte die Methode sich bewähren, so könnte nach dem Abdampfen in Papierbechern bei Verwendung eines Papieres mit bekanntem Aschengehalt vielleicht die Asche bestimmt oder eventuell der Trockenrückstand auch zur Fettbestimmung der Milch verwendet werden. W. L.

***) Enthält die Milch Zusätze von Borax oder Natriumcarbonat, so sind der Jodlösung 1—1,5 *g* Essigsäure zuzusetzen.

†) Sie beträgt 7—8,5 % der Milch, ist gelblichweiss, nicht hygroskopisch und enthält nur Spuren Jod.

den Wandungen des Gefässes abgestossen, in sehr kleine Stücke zerdrückt und zweimal mit je 4—5 *g* Benzol extrahirt, der Rückstand mit Aether nachgewaschen, getrocknet, zu Pulver zerrieben und bei 35° C. nochmals zuerst mit Benzol, sodann mit Aether ausgewaschen. Ein Verlust an Fett im Betrage von $^1/_{20}$ der gesammten Fettmenge ist trotz sorgfältiger Extraction in Rechnung zu stellen. Der (durch Glaswolle filtrirte) Benzol-Aether-Auszug hinterlässt abgedampft das Butterfett aus 20 *g* Milch.

In dem vom Jod-Weingeist-Niederschlage gesammelten Filtrat, welches noch freies Jod enthält, wird der Milchzucker bestimmt.

C. Arnold*) wendet zur Milchanalyse eine mit (entfetteter) Watte gefüllte Chlorcalciumröhre an, in welcher durch Austrocknenlassen einer gewogenen Milchmenge (20—30 Tropfen) mittelst Durchsaugens heisser Luft der Trockensubstanzgehalt und danach durch Extraction der Watte mit Benzin das Fett bestimmt wird.

D. Fuchs**) hat bei Untersuchung reiner Milch niemals einen Salpetersäuregehalt constatiren können, welchen das zur Verfälschung fast ausschliesslich angewandte gewöhnliche Wasser meist zeigt. Hiernach würde ein nach bekannten Methoden zu ermittelnder Salpetersäuregehalt***) der Milch auf eine Verdünnung der letzteren mit Wasser schliessen lassen.

Gegen Angriffe von Preusse†) vertheidigt F. Soxhlet††) die übrigens sonst nicht angezweifelte Zuverlässigkeit seiner aräometrischen Methode†††) zur Bestimmung des Fettes in der Milch. Ich begnüge mich damit, auf die äusserst interessante, aber rein kritische Arbeit hier aufmerksam zu machen.

---

*) Arch. d. Pharm. **219**, 34.

) Zeitschr. f. öffentl. Gesundheitspflege **18, 253.

***) Das Caseïn wird durch Essigsäure, das Albumin durch Kochen ausgefällt, das Filtrat mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden röthlichen Färbung versetzt. Nachdem etwa vorhandenes Ammoniak abdestillirt ist, wird über Zink und Eisenfeile stehen gelassen und wieder destillirt. Ein Ammoniakgehalt dieses Destillats würde Salpetersäuregehalt der Milch anzeigen.

†) „Ueber technische Grundlagen für die polizeiliche Controle der Milch", enthalten in den Mittheilungen aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte, herausgegeben von Dr. Struck Bd. 1 (1881).

††) Zeitschrift des landwirthsch. Vereins in Bayern, Dec. 1881; vom Verfasser eingesandt.

†††) Diese Zeitschrift **20**, 452.

Die Laktobutyrometer-Probe*) ist von Oscar Dietzsch**) etwas modificirt worden. Als Gefäss, in welchem das Laktobutyrometer erwärmt wird, benutzt Dietzsch bei einzelnen Untersuchungen einen hohen Glascylinder, in welchen das erwärmte Wasser geschüttet wird; für eine grössere Anzahl von Untersuchungen zu gleicher Zeit dienen als Wasserbäder grosse Blechcylinder mit Deckeln, die 12 resp. 24 Oeffnungen haben, in welche die Laktobutyrometer bis zur Höhe der Fettschicht eintauchen. Das Verfahren selbst ist folgendes: Reagirt die Milch neutral oder alkalisch, so fügt man einen, reagirt sie sauer zwei Tropfen Aetznatronlauge zu 10 *cc* Milch. Durch kräftiges Schütteln mit 10 *cc* officinellem Aether von 0,725 spec. Gew. und 10 *cc* Weingeist von 89 bis höchstens 90 % Tr. wird dann die Mischung hergestellt und circa 10—15 Minuten lang im Wasser von 38° C. erhalten. Von Zeit zu Zeit nimmt man die Laktobutyrometer heraus und beobachtet, ob durch Anklopfen mit dem Finger noch Fetttröpfchen in die Höhe steigen. Ist dies nicht mehr der Fall, und die Flüssigkeit bis zur Grenze des Serums ganz wasserhell geworden, so ist die Operation beendet und man kann die Fettprocente an der Messingscala direct ablesen.***)

Bei zahlreichen Vergleichen der Resultate dieser Methode und der mittelst directer Bestimmung bei Benutzung des Soxhlet'schen Heberextractionsapparates erhaltenen Zahlen ergab sich in vielen Fällen Uebereinstimmung, in anderen aber zeigten sich zwar Differenzen aber nur solche von 0,05 bis höchstens 0,1 %. Auf die Abhandlung von M. Schmoeger†) über Bestimmung des Fettes in der Milch mittelst des Laktobutyrometers nach Tollens und Schmidt, welche die Brauchbarkeit des Instrumentes zu raschen und annähernd richtigen Fettbestimmung bestätigt, und eine kleine Modification des schon so vielfach modificirten Verfahrens gibt, kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

Ebenso kann das von Fr. Heeren††) erfundene »Pioskop«, welches die Güte der Milch aus der Färbung erschliessen lässt, die

---

*) Diese Zeitschrift **19**, 363.

) Repertorium d. analyt. Chemie **1, 33.

***) Verfasser hat hier die Salleron'sche Modification des Marchand'schen Laktobutyrometers im Auge; vergl. diese Zeitschrift **17**, 238 und Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen 5. Aufl. p. 228. W. L.

†) Journal für Landwirthschaft, durch Repertorium der analytischen Chemie **1**, 185.

††) Dingler's pol. Journ. **241**, 50.

entsteht, wenn eine Milchschicht von bestimmter Dicke unter Glas auf (schwarzer) Hartgummiunterlage betrachtet wird, als ein für Laien gewiss ganz nützliches Instrument hier nur erwähnt werden.

Um gekochte von frischer Milch zu unterscheiden versetzt man dieselbe nach C. Arnold*) mit etwas Guajaktinctur. Milch, welche über 80° C. erwärmt war, bleibt ungefärbt, frische Milch zeigt sofort oder nach wenigen Secunden eine längere Zeit bestehen bleibende Blaufärbung. Saure Milch zeigt ebenfalls die (auf Ozongehalt zurückgeführte) Reaction, welche jedoch durch Mineralsäuren und kaustische Alkalien aufgehoben wird.**) Die Pharm. Centralhalle***) bemerkt hierzu, dass die Eigenschaft frischer Milch, mit Guajaktinctur sich blau zu färben, während abgekochte Milch dies nicht thut, bereits (im Archiv der Pharmacie 1842 Heft 3 pag. 3 ff.) von H. Schacht erwähnt ist. Schacht wies a. a. O. nach, dass alle Pflanzenleim enthaltenden Flüssigkeiten (Mehlauszüge u. dergl.) kalt bereitet die gleiche Reaction gaben, welch' letztere daher wohl kaum dem Ozon zugesprochen werden kann.

Versuche zur Auffindung einer wissenschaftlichen Methode der Fleischcontrole von Carl Virchow †) haben ergeben, dass auf Bestimmung des Trockensubstanz- und des Extractgehaltes eines Fleisches solche Controle sich nicht gründen lässt. Bezüglich der ausgeführten zahlreichen Bestimmungen kann hier nur auf das Original verwiesen werden.

Quantitative Staubbestimmungen ††) **in Arbeitsräumen** hat W. Hesse †††) in der Weise ausgeführt, dass mittelst eines Tropfenaspirators die zu untersuchende Luft durch ein mit Baumwolle gefülltes Glasröhrchen gesaugt wurde. Zwischen Aspirator und Glasröhrchen war eine Gasuhr eingeschaltet. Vor und nach dem Versuche wurde das Glasröhrchen mit Füllung einige Tage über concentrirter Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet und dann gewogen. Der Gewichtsunterschied zwi-

*) Arch. d. Pharm. **219**, 41.

**) Emulsionen aus Mohn-, Oliven-, Ricinus- und Leinöl bläuten gleichfalls Guajaktinctur.

***) Pharm. Centralhalle **22**, 381.

†) Separatabdruck aus Virchow's Archiv für pathologische Anatomie etc. Band **84**; vom Verfasser eingesandt.

††) Vergl. hierzu C. Flügge, Hygienische Untersuchungsmethoden p. 161 u. f.

†††) Dingler's pol. Journ. **240**, 52.

schen beiden Wägungen entsprach der Menge der Staubes in dem durch die Gasuhr angezeigten Luftquantum. Die einzelnen Versuche dauerten in der Regel einige Tage ($2^1/_4$ Stunde bis 14 Tage), mindestens aber so lange, bis eine Gewichtszunahme von einigen Milligrammen zu gewärtigen stand. Verfasser schliesst auf Grund seiner Versuche, dass weniger die absolute Menge des eingeathmeten Staubes, als die Beschaffenheit desselben und andere Umstände (Tiefe oder Oberflächlichkeit der Athmung, Dauer der Einathmung etc.) eine relative Gesundheitsschädlichkeit bewirken. Ein geringer, aus den feinsten Staubtheilchen bestehender Bruchtheil des eingeathmeten Staubes verlässt den Körper wieder bei der Ausathmung. Alle gröberen Theilchen werden natürlich im Organismus zurückgehalten. Versuche zur Prüfung der angegebenen Methode sind nicht mitgetheilt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln. Für den Düngerhandel ist es bekanntlich von sehr grosser Wichtigkeit, dass die bei der Analyse eines und desselben Düngemittels von verschiedenen Chemikern gefundenen Resultate gut mit einander übereinstimmen. Dies lässt sich nur dann erreichen, wenn

1) den verschiedenen Chemikern wirklich gleichartige Proben übergeben werden und
2) die verschiedenen Chemiker die Untersuchung in gleichartiger Weise ausführen.

Um der zweiten Forderung Genüge leisten zu können, hatten die bei dieser Angelegenheit interessirten Analytiker (Versuchsstations-Vorstände, Düngerfabrikanten und Handelschemiker) im Jahre 1872 in Magdeburg eine Versammlung abgehalten, auf welcher gleichartige Methoden, insbesondere für die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung vereinbart worden waren. *)

Verschiedene Gründe, namentlich die von Seiten der Düngerfabrikanten wiederholt geäusserten Wünsche auf Einführung anderer Bestimmungsmethoden, liessen eine neue Vereinbarung wünschenswerth erscheinen. Auf der am 16. September 1881 zu München abgehaltenen Versammlung der Vorstände deutscher Versuchsstationen wurde deshalb der Beschluss gefasst, behufs Vereinbarung gleichmässig auszuübender Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Formen der Phosphorsäure neuerdings eine Versammlung von Versuchsstationsvorständen, Handels-

*) Vergl. Landw. Versuchsstationen **16**, 233; Journ. f. Landw. 1872 p. 486.

chemikern und Düngerfabrikanten abzuhalten und Herrn Professor Dr. Maercker in Halle mit der Vorbereitung und Einberufung zu betrauen.

Diese Versammlung hat am 18. December 1881 in Halle a/S. unter dem Vorsitz des Herrn Professor Dr. Henneberg unter lebhafter Betheiligung der Interessenten stattgefunden. Von derselben wurden die folgenden Methoden angenommen, welche ich hier nach dem Protokoll der Versammlung mittheile.

A. Vorbereitung der Proben im Laboratorium.

1. Trockene Proben von künstlichen Düngemitteln dürfen, namentlich wenn dieselben aus verschiedenen Materialien hergestellt sind (z. B. ammoniakalische Superphosphate) behufs besserer Zerkleinerung gesiebt werden, falls es ihrer groben Beschaffenheit wegen wünschenswerth erscheint; jedoch muss alsdann der gesammte auf dem Sieb verbliebene gröbere Antheil so fein zerkleinert werden, dass er durch die Maschen des Siebes fällt und mit dem zuerst abgesiebten Antheil gleichmässig gemischt werden kann.
2. Bei feuchteren Düngemitteln, wo letzteres nicht erreicht werden kann, ist das Sieben unstatthaft, es hat sich hier die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung in der Reibschale zu beschränken.
3. Bei Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen und die ganze Menge der Probe — nicht nur ein Theil, wie jetzt vielfach üblich — vorzubereiten und aufzubewahren.
4. Die Aufbewahrung der Restproben soll in Gläsern mit dichtschliessenden Stöpseln, womöglich in einem kühlen Raum geschehen.
5. Bei Uebersendung von Restproben ist entweder die ganze Menge der letzteren dem controlirenden Chemiker zu übermitteln, oder es hat vor der Theilung der Probe eine sorgfältige Durchmischung in einer grossen Reibschale zu geschehen.

   Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweis der Identität der Wassergehalt bestimmt werden und zwar sollen Rohphosphate bei 100°, die Knochenkohlen bei 130° C. getrocknet werden.

   Bei Düngern, welche während des Trocknens kohlensaures Ammoniak abgeben, ist dieses ausserdem zu bestimmen.
6. Es ist dahin zu wirken, dass den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene, in dicht schliessende Gefässe verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 500 *g* Gewicht, nicht aber so kleine Proben, wie dieses jetzt vielfach geschieht, übersendet werden.

B. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate.

I. Extractions-Verfahren.

1. 20 *g* des betreffenden Superphosphats werden in einer Reibschale mit Wasser angeschlämmt und mit dem Pistill leicht zerdrückt, nicht fein zerrieben, in eine Literflasche gespült.
2. Nach Beendigung dieser Operation wird sofort bis zur Marke aufgefüllt.
3. Alle Superphosphate, ohne Ausnahme, werden zwei Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur digerirt und sodann abfiltrirt.
4. Das Volumen des ungelöst gebliebenen Rückstandes bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt.
5. Bei Superphosphaten, deren Phosphorsäuregehalt nicht erheblich mehr als 20 % beträgt, werden 200 *cc* Filtrat mit 50 *cc* einer Lösung von essigsaurem Ammon (100 *g* reines essigsaures Ammon und 100 *cc* Acetum concentratum auf 1 *l*) behufs Abscheidung des phosphorsauren Eisens und der phosphorsauren Thonerde versetzt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird abfiltrirt, 3 mal mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und zur Hälfte als aus Phosphorsäure bestehend gerechnet.
6. Bei Superphosphaten von erheblich mehr als 20 % löslicher Phosphorsäure werden 100 *cc* Filtrat nach dem Verdünnen mit 100 *cc* destillirtem Wasser mit 50 *cc* essigsaurem Ammon versetzt und es wird alsdann wie oben verfahren.

II. Ausführung der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure.

1. Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure ist in allen Superphosphaten zulässig, welche nicht mehr als 1 % Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde enthalten.
2. Zur Titration wird eine aus reinem salpetersaurem Uran bereitete Lösung verwendet. Zur Herstellung der Normalconcentration (1 *cc* = 0,005 *g* Phosphorsäure) löst man 1000 *g* salpetersaures Uran in 28200 *cc* Wasser und versetzt zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Mengen von freier Salpetersäure mit 100 *g* essigsaurem Ammon.
3. Die Titerstellung dieser Lösung erfolgt entweder gegen eine wie oben angegeben bereitete Lösung eines circa 16 % lösliche Phos-

phorsäure enthaltenden, vollkommen eisenfreien Superphosphates oder gegen eine Lösung von 7,5 *g* Tricalciumphosphat in einer entsprechenden Menge Schwefelsäure. Bei der Titerstellung der Uranlösung sind dieselben Mischungsverhältnisse der Phosphorsäurelösung mit essigsaurem Ammon einzuhalten wie bei der Untersuchung der Superphosphate. In jedem Falle wird der Phosphorsäuregehalt der Titerflüssigkeit nach der Molybdänmethode festgestellt.

4. Zur Ausführung der Titration werden 50 *cc* der vom phosphorsauren Eisenniederschlage abfiltrirten, durch das Waschwasser des letzteren nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden Superphosphats (darin 40 *cc* ursprüngliche Lösung und 10 *cc* essigsaure Ammonlösung) verwendet. Die Endreaction wird nach jedesmaligem lebhaftem Aufkochen über der freien Flamme oder Erwärmen im kochenden Wasserbade auf einer weissen Porzellanplatte entweder durch fein geriebenes Blutlaugensalz oder eine täglich frisch zu bereitende Lösung desselben festgestellt.

III. Ausführung der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Ausser der bekannten, allgemein als absolut zuverlässig bewährten Methode der Phosphorsäurebestimmung (genau beschrieben von Abesser, Jani und Maercker in dieser Zeitschrift **12**, 239 ff.) wird auf Vorschlag von Prof. Dr. P. Wagner-Darmstadt nachstehendes, abgekürztes Verfahren zur Prüfung empfohlen.*)

25 resp. 50 *cc* kieselsäurefreier Phosphatlösung, in welcher 0,1 bis 0,2 *g* Phosphorsäure enthalten seien, werden in ein Becherglas gebracht und mit so viel concentrirter Ammonnitratlösung und mit so viel Molybdänlösung versetzt, dass die Gesammtflüssigkeit 15 % Ammonnitrat enthalte und auf 0,1 *g* Phosphorsäure nicht unter 50 *cc* Molybdänlösung vorhanden seien.**) Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade

*) Eine ausführliche Abhandlung von Herrn Prof. Dr. P. Wagner über dieses abgekürzte Verfahren wird im nächsten Hefte dieser Zeitschrift erscheinen.

) Bei Gegenwart von 15 % Ammonnitrat genügt etwa die Hälfte der sonst nothwendigen Molybdänlösung zum Ausfällen und fällt der Molybdänsäureniederschlag unter den oben angegebenen Verhältnissen schneller und mit vollkommener Genauigkeit aus. (Vergl. hierüber Gilbert, Correspondenzbl. d. V. anal. Ch. 1. Nov. 78, sowie E. Richters, Dingler's pol. Journ. **199, 183; diese Zeitschrift **10**, 469.)

auf circa 80 bis 90° C. erhitzt, etwa 1 Stunde zur Seite gestellt, dann filtrirt und der Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung ausgewaschen. *) Das Becherglas wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit unter reichlichem Nachwaschen des Filterpapiers in das Becherglas gespült, durch Umrühren mit dem Glasstabe gelöst und noch so viel $2^1/_2$ procentige Ammoniakflüssigkeit zugefügt, dass das Flüssigkeitsvolum circa 75 *cc* beträgt. Auf 0,1 *g* Phosphorsäure werden jetzt 10 *cc* Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren eingetröpfelt **) und das Becherglas. mit einer Glasplatte bedeckt, 2 Stunden zur Seite gestellt. Darauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit $2^1/_2$ procentigem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und getrocknet. Den Niederschlag bringt man alsdann in einen Platintiegel, wirft auch das zusammengeknäulte Filter mit hinein, erhitzt bei bedecktem Tiegel bis das Filter verkohlt ist, glüht 10 Minuten den schiefgelegten Tiegel in der Flamme des Bunsen'schen Brenners, darauf noch 5 Minuten im Gebläse, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Concentration der Lösungen.

1. Molybdänlösung, 150 *g* molybdänsaures Ammon mit Wasser zu 1 *l* Flüssigkeit gelöst und in 1 *l* Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen.
2. Concentrirte Ammonnitratlösung, 750 *g* Ammonnitrat mit Wasser zu 1 *l* Flüssigkeit gelöst.
3. Verdünnte Ammonnitratlösung zum Auswaschen, 150 *g* Ammonnitrat und 10 *cc* Salpetersäure mit Wasser zu 1 *l* Flüssigkeit gelöst.
4. Magnesiamixtur, 55 *g* krystallisirtes Chlormagnesium und 70 *g* Chlorammonium in 1 *l* $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

C. Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure.

Obgleich die seither zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure vorgeschlagenen und angewandten Methoden ihren Zweck aner-

*) Das Auswaschen des Molybdänniederschlages mit angesäuerter Ammonnitratlösung gibt vollkommen genaue Resultate. Nach P. Wagner's Versuchen lösen 100 *cc* Molybdänlösung ebenso wie 100 *cc* Ammonnitratlösung weniger als 0,1 *mg* Phosphorsäure aus dem Molybdänniederschlag auf.

**) Ein allmähliches Zufügen der Magnesiamixtur ist unter allen Umständen gerathen, auch dann, wenn man die ammoniakalische Lösung des Molybdänniederschlages zuvor durch Salzsäurezusatz annähernd neutralisirt.

kannterweise nicht entfernt erfüllen, verabredet man sich aus praktischen Gründen doch, im Falle die Forderung gestellt wird, die citratlösliche Phosphorsäure zu bestimmen, die folgende Methode anzuwenden, behält sich aber vor, in jedem einzelnen Falle auf die Mängel derselben hinzuweisen:

5 *g* unausgewaschenes Superphosphat werden unter Zerdrücken in einer Reibschale mit 100 *cc* Petermann'scher Citratlösung in einen $^1/_4$ Literkolben gespült, 1 Stunde bei 40° C. digerirt, dann bis zur Marke aufgefüllt, filtrirt und im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt.

D. Bestimung der unlöslichen Phosphorsäure.

I. Im Knochenmehl.

5 *g* Knochenmehl werden verascht, die erhaltene Asche in Salzsäure oder Salpetersäure aufgelöst, die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Entfernung der überschüssigen Säure eingedampft, mit einigen Cubikcentimetern Säure aufgenommen und zu 500 *cc* aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 200 *cc* mit 50 *cc* essigsaurem Ammon versetzt und titrirt. Die Zerstörung der organischen Substanz mittelst Kaliumchlorats und Salzsäure oder Salpetersäure ist an Stelle des Veraschens ebenfalls zulässig.

Bei fermentirtem Knochenmehl ist dieses Oxydationsverfahren unter allen Umständen anzuwenden.

II. Im Fischguano, Fleischdünger und ähnlichen organischen stickstoffhaltigen Düngemitteln.

Hier hat die Zerstörung der organischen Substanz entweder durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure oder Salpetersäure oder durch Schmelzen mit einem Gemisch von Soda und Salpeter oder Soda und Kaliumchlorat nicht aber durch Veraschen zu erfolgen. Bei der Oxydation auf nassem Wege kann als Säure die Salzsäure angewendet werden, wenn beabsichtigt wird, die Phosphorsäure durch Titration zu bestimmen, andernfalls hat man Salpetersäure, bei schwer oxydirbaren Substanzen eventuell unter Zusatz einer kleinen Menge (10 *cc*) Salzsäure zu wählen.

III. In Rohphosphaten.

Im Falle dieselben organische Substanz enthalten, ist letztere nicht durch Glühen, sondern entweder durch Oxydation auf nassem Wege, oder durch Schmelzen mit einem oxydirenden Gemisch zu bestimmen.

In letzterem Falle ist die Kieselsäure vor der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure sorgfältigst abzuscheiden, was bei der Oxydation auf nassem Wege nur in Ausnahmefällen nothwendig ist. Die Ausführung der Untersuchung auf Phosphorsäure erfolgt nach der gewichtsanalytischen Methode.

IV. In Superphosphaten (Gesammtphosphorsäure).

Durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salpetersäure eventuell unter Zusatz von etwas Salzsäure wird die vorhandene organische Substanz zerstört und die unlösliche Phosphorsäure gleichzeitig in Lösung gebracht; die Bestimmung der letzteren erfolgt auf gewichtsanalytischem Wege.

Eine vereinfachte Methode der Weender Rohfaserbestimmung *) hat H. Wattenberg **) angegeben. Eine ca. 3 *g* wasserfreier Substanz entsprechende Menge des zerkleinerten (1 *mm*) Futterstoffes wird in einer Porzellanschale, in welcher unter der Glasur ein 2 *mm* breiter blauer Ring eingebrannt ist, der genau das Niveau für 200 *cc* Flüssigkeit andeutet ***), mit 50 *cc* 5 procentiger Schwefelsäure †) und 150 *cc* Wasser unter fortwährendem Erneuern des verdampfenden Wassers eine halbe Stunde lang gekocht. Nach einigen Augenblicken der Ruhe wird mit Hülfe des Fig. 23 abgebildeten Apparates die Flüssigkeit möglichst vollständig abgesogen. Der Trichter a des Apparates (6—7 *cm* im Durchmesser) wird bis zum Halse mit mitteldichter Gaze umkleidet und die Gaze daselbst mit Bindfaden derartig befestigt, dass sie rings um die Trichterwand straff angezogen ist. d und h sind Gummischläuche, der Glascylinder f kann ca. 250—300 *cc* Flüssigkeit aufnehmen.

---

*) Vergleiche die Beschreibung der Weender Methode in Emil Wolff, Anleitung zur chemischen Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Stoffe, 3. Aufl, S. 175, sowie diese Zeitschrift **8**, 479; **11**, 57; **13**, 242; **16**, 498; **18**, 354; **20**, 143.

) Journal für Landwirthschaft **28, 273; vom Verfasser eingesandt.

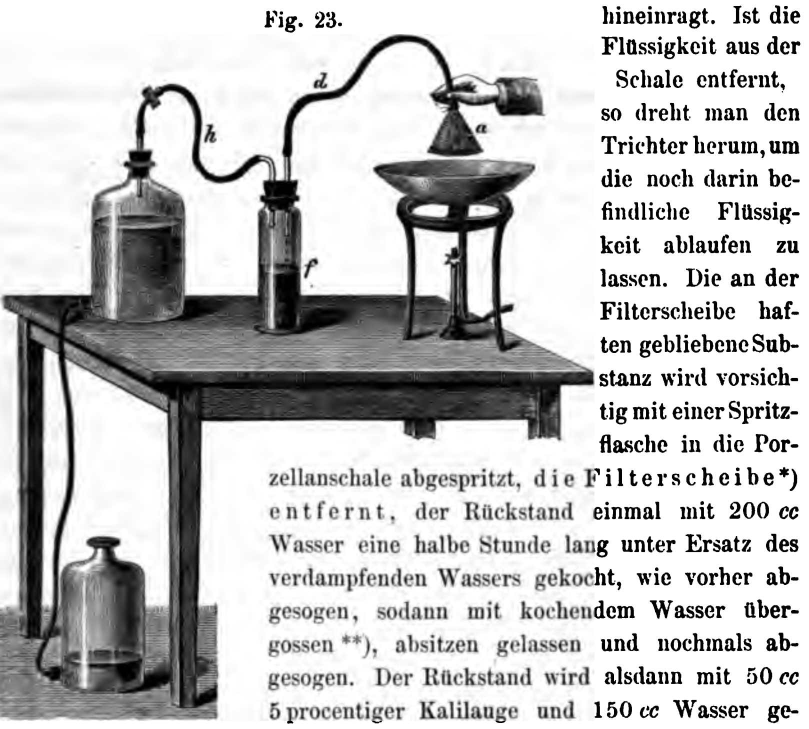
***) Diese Schalen sind in der Kgl. Porzellanfabrik zu Meissen angefertigt und u. A. durch den Wärter des Göttinger Universitätslaboratoriums, H. Mahlmann, zu beziehen.

†) L. Grandeau (Handbuch für agriculturchemische Analysen. Berlin 1879, Wiegand Hempel und Parey p. 233) wendet statt dessen 10procentige Salzsäure an; nach Wattenberg fallen jedoch die so erhaltenen Resultate um einige Procente niedriger aus, als bei Anwendung 5procentiger Schwefelsäure.

Die mit Gaze überzogene Trichtermündung wird mit einer etwa 0,5 *cm* über den Rand hervorragenden Scheibe Filtrirpapier bedeckt, letzteres angefeuchtet und der überstehende Rand des Papieres sanft an die Trichterwandung gedrückt. Die weitere Handhabung des Apparates ist aus der Zeichnung wohl ohne Weiteres verständlich.

Beim Absaugen wird der Trichter derart in die Flüssigkeit getaucht, dass der umgelegte Rand der Filterscheibe eben in dieselbe hineinragt. Ist die Flüssigkeit aus der Schale entfernt, so dreht man den Trichter herum, um die noch darin befindliche Flüssigkeit ablaufen zu lassen. Die an der Filterscheibe haften gebliebene Substanz wird vorsichtig mit einer Spritzflasche in die Porzellanschale abgespritzt, die Filterscheibe*) entfernt, der Rückstand einmal mit 200 *cc* Wasser eine halbe Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, wie vorher abgesogen, sodann mit kochendem Wasser übergossen **), absitzen gelassen und nochmals abgesogen. Der Rückstand wird alsdann mit 50 *cc* 5 procentiger Kalilauge und 150 *cc* Wasser genau in derselben Weise gekocht, abgesogen und mit Wasser behandelt, wie dies für die Einwirkung der Säure vorgeschrieben ist, schliesslich auf einem gewogenen Filter bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit heissem Wasser, sodann mit heissem Alkohol und endlich mit Aether gewaschen. Nach dem Trocknen bei 105° wird der Rückstand nebst Filter gewogen.

Fig. 23.



*) Dieselbe wird nicht zweimal verwendet, sondern immer durch neues Papier ersetzt. Es empfiehlt sich, die gekochten Flüssigkeiten möglichst heiss abzusaugen.

**) Die Weender Methode schreibt zweimaliges Auskochen vor.

Eine Methode der Pflanzenanalyse hat Henry B. Parsons*) angegeben. Da die Arbeit sich nicht gut im Auszuge wiedergeben lässt, so wird hier auf das Original aufmerksam gemacht.

Eine Gehaltsbestimmung des käuflichen Jodkaliums hat O. Kaspar**) angegeben; er sagt: »Die Methode, die noch den Vortheil hat, dass fremde Salze, wie kohlensaures Kali, Bromkalium und Chlorkalium nicht störend wirken, beruht auf folgender Reaction:

$$\underbrace{HgCl_2}_{271} + \underbrace{4\,KJ}_{664{,}3} = 2\,KCl + \underbrace{(HgJ_2 + 2\,KJ)}_{\text{lösl. Doppelsalz.}}$$

4 Molecüle Jodkalium werden demnach genau durch ein Molecül Sublimat in der Weise zersetzt, dass neben Chlorkalium ein lösliches Doppelsalz entsteht, analog wie bei der Bestimmung der Blausäure nach der Liebig'schen Methode. Fügt man aber einen Ueberschuss an Sublimat hinzu, so wird das Doppelsalz wieder zersetzt und Quecksilberjodid scheidet sich aus. Sobald diese Ausscheidung beginnt, ist die Reaction beendigt. Um die titrirte Quecksilberlösung darzustellen, löst man 2,71 *g* Sublimat in der nöthigen Menge Wasser und verdünnt bis auf 100 *cc*. 1 *cc* dieser Lösung zeigt nach obiger Gleichung 0,06643 *g* Jodkalium an. Um nun die Titrirung vorzunehmen, macht man sich eine Lösung, welche in 50 *cc* 10 *g* Jodkalium enthält und verwendet von derselben je 5 *cc* für jede Titration. Man bringt dieselben in ein Becherglas, lässt nach und nach aus einer in $^1/_{10}$ *cc* getheilten Bürette von der obigen titrirten Lösung zufliessen, bis eine bleibende röthlichgelbe Färbung entsteht. Die Sublimatlösung stellt man sich zweckmässig für den jedesmaligen Gebrauch frisch dar.« Die vom Verfasser so untersuchten Proben zeigten einen Gehalt von 88,0197 % bis 99,6400 %.

Zunächst fällt bei Durchsicht der gegebenen Vorschrift auf, dass 1 *cc* Sublimatlösung = 0,06643 *g* Jodkalium = 6,643 % der zu

*) American Chemical Journal Vol. 1 Nr. 6; vom Verfasser eingesandt.

) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1881 Nr. 19 durch Archiv d. Pharm. **219, 298. Vergleiche hierzu die Empfehlung dieser früher schon von Personne (Journ. de Pharm. et de Chim. [4. sér.] **21**, 5 und Chem. Centralblatt [3. F.] **6**, 136, 510) angegebenen Methode durch Schneider (Pharm. Ztg. **26**, 653), sowie den Aufsatz des letzteren im Archiv d. Pharm. **220**, 39. — Wenn Schneider die Kaspar'sche Prüfungsmethode in die Pharmakopöe aufgenommen haben will, so kann ich auf Grund der obigen Angaben die Methode in ihrer jetzigen Gestalt nur als durchaus ungeeignet hierzu bezeichnen. W. L.

titrirenden Menge ist. Ein immerhin möglicher Irrthum um 0,1 *cc* würde schon einen Fehler von fast 0,7 % im Resultat veranlassen; trotzdem gibt der Verfasser den Procentgehalt der von ihm untersuchten Handelswaaren bis auf die vierte Decimale an! Sodann ist es eine bei Bereitung des Nessler'schen Reagens leicht zu machende Wahrnehmung, dass diejenige Menge Sublimat, welche erforderlich ist, um in Jodkaliumlösung eben bleibende Trübung hervorzurufen, eine mit der Temperatur wesentlich wechselnde ist. Um den Einfluss, welchen die Temperatur auf obiges Titrirverfahren ausübt, nachzuweisen, hat Herr E. Kock in meinem Laboratorium je 5 *cc* ein und derselben Lösung von 10 *g* Jodkalium in 50 *cc* bei verschiedenen Temperaturen in der vorgeschriebenen Weise titrirt, und folgende Werthe erhalten:

1. 5 *cc* Jodkaliumlösung erfordern bei 10° C. 14,7 *cc* Quecksilberchloridlösung (während der Titrirung stieg die Temperatur der Lösung auf 14° C.), entsprechend 97,65 %;
2. 5 *cc* Jodkaliumlösung erfordern bei 30° C, 15,1 *cc* Quecksilberchloridlösung, entsprechend 100,31 %;
3. 5 *cc* Jodkaliumlösung erfordern bei 40° C. 15,22 *cc* Quecksilberchloridlösung, entsprechend 101,11 %;
4. 5 *cc* Jodkaliumlösung erfordern bei schwach siedender Flüssigkeit 17,6 *cc* Quecksilberchloridlösung, entsprechend 116,92 %;
5. 5 *cc* Jodkaliumlösung mit 20 *cc* Wasser verdünnt erfordern bei 6° C. 14,8 *cc* Quecksilberchloridlösung (während der Titrirung stieg die Temperatur auf 9° C.), entsprechend 98,32 %;
6. 5 *cc* Jodkaliumlösung mit 20 *cc* Wasser verdünnt erfordern bei schwach siedender Flüssigkeit 17,7 *cc* Quecksilberchloridlösung entsprechend 117,58 %.

Die letzten beiden Versuche waren in der Absicht angestellt, den Einfluss einer geringen Verdünnung festzustellen, um ein Urtheil über die Ergebnisse bei Anwendung einer verdünnten, etwa $^1/_{20}$ Normalquecksilberlösung zu gewinnen. Das Angeführte wird zur Beurtheilung der Methode genügen. W. L.

Prüfung und Bestimmung der Chinaalkaloide und ihrer Salze. Zur Bestimmung des Chinins als Herapathit hat De Vrij seine bekannte Methode*) modificirt, und theile ich nachstehend dieselbe nach einem vom Verfasser gütigst eingesandten Separatabdruck aus Haax-

*) Diese Zeitschrift **20**, 147, 309.

man's Tijdschrift voor Pharmacie *) unter möglichster Wiedergabe aller zum Gelingen der Bestimmung wichtig erscheinenden Details mit.

Das benutzte Reagens wird dargestellt durch Erwärmen von 1 Theil Chinoidin mit 2 Theilen Benzol auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen wird die klare Auflösung abgegossen und mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure (1:10) geschüttelt. Nachdem man in einem kleinen Theil der sauren Auflösung die Menge des in derselben enthaltenen Chinoidins bestimmt hat, giesst man dieselbe in eine Porzellanschale und fügt langsam eine Auflösung aus 1 Th. Jod, 2 Th. Jodkalium und 50 Th. Wasser unter Umrühren so zu, dass kein Theil des Chinoidins mit überschüssigem Jod in Berührung kommt. Zwei Theile des in saurer Auflösung befindlichen Chinoidins erfordern 1 Theil Jod. Die weitere Bereitung des Reagens geschieht genau wie in dieser Zeitschrift **20**, 147 bereits angegeben ist.

Zur Bestimmung des Chinins wird nun 1 *g* des bei Analyse einer Chinarinde erhaltenen Alkaloidgemenges in 20 *g* Alkohol von 92—95 %, welcher 1,55 % Schwefelsäure **) enthält, gelöst, und die Auflösung mit noch 30 *g* reinem Alkohol derselben Stärke verdünnt. Man fügt nun tropfenweise das Reagens (Chinoidinjodosulfat) zu. Sollte hierbei orangegelber Cinchonidinherapathit sich abscheiden, so wird derselbe durch gelindes Erwärmen gelöst, und indem man nun in der heller gewordenen Lösung die Glaswände mit einem Glasstab reibt, erscheinen die dunkelrothen Streifen des Chininherapathits, von welchem sich beim Abkühlen noch mehr als Pulver abscheidet. Man fügt nun tropfenweise mehr von dem Reagens zu, bis die über dem Niederschlage befindliche klare Flüssigkeit intensiv gelb (uiterst geel) geworden, und erhitzt unter Umrühren auf dem Wasserbade bis Alles gelöst ist; beim Erkalten scheidet sich der Chininherapathit in Krystallen ab, während die übrigen Alkaloide in Lösung bleiben, besonders wenn man ein Wenig mehr Reagens zugefügt hat, als zur Ueberführung des Chinins in Jodosulfat nöthig ist, was durch die Farbe der Lösung angezeigt wird. Nach 12 stündiger Ruhe wird das Glas mit Inhalt gewogen, die klare Lösung durch ein Filter abgegossen, und die Menge derselben durch Zurückwiegen des Glases (mit Niederschlag) festgestellt. Nachdem die

*) Aflevering Maart en April 1881.

**) Um die Alkaloide in saure Sulfate zu verwandeln; ein Ueberschuss ist zu vermeiden, da durch denselben die Löslichkeit des Herapathits vermehrt werden würde.

auf das Filter gekommenen Spuren Herapathit mit Alkohol in das zur Fällung angewendete Glas zurückgespült sind, wird dem Inhalt desselben so viel Alkohol zugefügt, als nöthig ist, um den Herapathit bei Siedehitze in Auflösung zu bringen. Diese Auflösung wird nach 24 Stunden gewogen, der Herapathit auf dem Filter gesammelt, und durch Zurückwiegen des Glases wieder das Gewicht der Lösung festgestellt. Das Gesammtgewicht der beiden Lösungen nach Abzug des weiter unten ermittelten Flüssigkeitsquantums bedingt eine Correctur; in 100 *g* der Lösung bleiben nämlich 0,125 *g* Herapathit gelöst,*) welche der gewogenen Menge desselben später zugezählt werden müssen. Der auf dem Filter gesammelte Herapathit wird mit kalt gesättigter Chininherapathitlösung**) gewaschen, bis das Ablaufende die Färbung der Waschflüssigkeit angenommen hat, und nach möglichster Entfernung der überschüssigen Flüssigkeit der Trichter mit dem Inhalt zusammen gewogen, auf einer warmen Platte getrocknet und wieder gewogen. Der Gewichtsunterschied ist gleich der Menge Lösungsmittel, mit welcher der Herapathit krystallisirt ist; er wird von dem oben ermittelten Gesammtgewichte der Mutterlaugen abgezogen, um die für die Löslichkeits-Correctur in Ansatz zu bringende Flüssigkeitsmenge festzustellen. Der vom Filter sorgfältig abgelöste Herapathit wird im Uhrglase auf dem Wasserbade getrocknet, nach dem Abkühlen über Schwefelsäure zwischen Uhrgläsern gewogen, und dem erhaltenen Gewichte die mehrerwähnte Löslichkeitscorrectur zugezählt. Ein Theil des bei 100° C. getrockneten Herapathits entspricht 0,55055 Theilen Chinin.

A. Christensen***) hat die De Vrij'sche Methode (jedoch nicht unter genauer Befolgung aller oben angegebenen Cautelen) geprüft, und zwei Hauptfehlerquellen darin gefunden, nämlich dass bei hohem Cinchonidingehalt Cinchonidinperjodosulfat gefällt werden kann, und dass Chininperjodosulfate mit höherem Jodgehalte als dem des Herapathits gebildet werden, wenn man nicht in der Kälte fällt und dann bald darauf filtrirt. Ihm scheint es zweckmässig, bei Gegenwart grösserer Mengen Cinchonidin das Chinin so weit möglich erst durch Aether von Cinchonidin etc. zu trennen und dann als Herapathit zu fällen.

---

*) Es gilt dies nur für die Temperatur von 16° C.

**) Auf dem Wasserbade getrockneter Herapathit wird mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge 92—94 procentigen Alkohols geschüttelt.

***) Pharm. Zeitschr. f. Russland **20**, 582.

Auf die von Drygin*) angegebene Methode zur Trennung des Cinchonidins und dessen Homologen aus Mischungen mit Chinin und die dieser Arbeit beigefügte Nachschrift Edwin Johanson's kann hier nur aufmerksam gemacht werden. Dasselbe gilt von der Bearbeitung der von der amerikanischen Pharmakopöecommission vorgeschlagenen Prüfungsmethoden für Chinaalkaloide durch Charles W. Tecter.**)

Die Prüfung der Chinaalkaloide bewirkt H. Hager***) nach Godeffroy's,†) Glénard's††) und Anderer Vorgange durch mikroskopische Untersuchung der mittelst verschiedener Reagentien in den Alkaloidsalzlösungen bewirkten Niederschläge, während C. H. Wolff†††) die mikroskopische Prüfung besonders zur näheren Untersuchung der bei der Hesse'schen Probe §) erhaltenen Krystallabscheidungen empfohlen hat. Da die mit Abbildungen ausgestatteten Arbeiten sich nicht gut im Auszuge wiedergeben lassen, so wird hier auf die Originale Bezug genommen.

Ueber Prüfung des käuflichen Chininsulfates nach den Methoden, über welche in dieser Zeitschrift **20**, 150 (Kerner) und **19**, 247 (Hesse) berichtet ist, hat sich zwischen O. Hesse §§) und G. Kerner §§§) eine Discussion entsponnen, in welcher beide Autoren ihre früheren Angaben aufrecht erhalten. Eine kritische Prüfung derselben sowie der optischen Bestimmung*†) gibt die oben citirte Wolff'sche Arbeit.

Eine Verfälschung des Chininum ferro-citricum mit amorphem Chinin (an Stelle des officinellen krystallinischen) entdeckt man nach De Vrij*††), indem man das abgeschiedene Chinin in neutrales Oxalat überführt, dieses im Wasserbade sorgfältig trocknet, in Chloroform löst, und die Lösung, wenn nöthig, filtrirt. Werden dieser Lösung in einem Reagircylinder einige Tropfen Wasser zugefügt, so

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland **20**, 645.

) New Remedies **9, 258.

***) Pharm. Centralhalle **21**, 411.

†) Diese Zeitschrift **17**, 373.

††) Diese Zeitschrift **18**, 629.

†††) „Zur Prüfung des Chinin. muriatic." Arch. d. Pharm. **219**, 1; vom Verfasser eingesandt.

§) Diese Zeitschrift **19**, 247.

§§) Archiv d. Pharm. **217**, 268; vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 1517.

§§§) Archiv d. Pharm. **217**, 438.

*†) Vergl. auch die Angaben von Hesse, Annalen der Chemie **205**, 217.

†) Archiv d. Pharm. **15, 312; Pharm. Zeitschr. f. Russland **20**, 435.

bilden sich Krystalle von Chininoxalat im Chloroform und das Wasser über demselben bleibt klar, falls krystallinisches Chinin vorlag. Das oxalsaure Salz des amorphen Chinins wird durch Wasser der Chloroformlösung entzogen, und die wässrige Lösung desselben erscheint mehr oder weniger gelb gefärbt.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Zur Bestimmung der Chloride im Harn. G. Firnig*) hat bei einer Anzahl von pathologischen Harnen, darunter Fieberharnen und solchen, die Eiweiss, Zucker oder Gallenbestandtheile enthielten, die Chloride einerseits nach Habel und Fernholz,**) andererseits durch Veraschen mit Soda und Salpeter***) und Titriren nach Mohr bestimmt und übereinstimmende Resultate erhalten. Das Verfahren nach Habel und Fernholz ist sonach auch auf pathologische Harne anwendbar. Der Ausführung im Eiweissharn ging die Ausfällung des Eiweisses durch Coagulation voraus. Noch sei bemerkt, dass sich die directe Veraschung von Zuckerharn mit Soda und Salpeter insofern als misslich erwies, als dabei lebhafte Verpuffung erfolgt. Firnig mässigte die allzu heftige Verbrennung durch Zusatz von geglühtem, mit Salzsäure ausgezogenem und chlorfrei gewaschenenem Quarzsand.

Ueber die Harnstoffbestimmung mit unterbromigsaurem Natron †) hat Ferd. Aug. Falck††) Versuche angestellt, welche ergaben, dass der bei diesem Verfahren stets beobachtete Verlust an Stickstoff sich vermindert mit Zunahme der Stärke der Bromlauge und mit Abnahme der Concentration der Harnstofflösung. Die hauptsächlich benutzte Bromlauge bereitete Falck durch Lösen von 45 *cc* Brom in 400 *cc* einer Natronlauge von 1,282 spec. Gew. (200 *g* Natronhydrat in 500 *cc* Wasser gelöst liefern 536 *cc* einer Lauge von der genannten Concentration) und

*) Archiv f. d. ges. Physiologie von Pflüger **26**, 263.

) Diese Zeitschrift **20, 312.

***) Diese Zeitschrift **20**, 311.

†) Vergl. diese Zeitschrift **5**, 293; **9**, 225; **10**, 486; **13**, 244, 474; **14**, 205; **15**, 476; **17**, 517; **19**, 123, 508; **20**, 155, 480.

††) Archiv f. d. ges. Physiologie von Pflüger **26**, 391.

Auffüllen nach dem Erkalten auf 1000 *cc*. Sie kam nie ganz frisch und auch nie über 24 Stunden alt zur Verwendung. Bei Zusammenbringen mit dieser starken Bromlauge lieferten 5 *cc* einer zweiprocentigen Lösung von reinem Harnstoff im Mittel von 10 Versuchen 36,844 *cc* Stickstoff bei 0° und 760 *mm* Druck, statt 37,14 *cc*. somit 99,20 %. Aus 5 *cc* einer einprocentigen Lösung wurden im Mittel 18,434 *cc* oder 99,27 %, aus 5 *cc* einer halbprocentigen Lösung 9,277 *cc* oder 99,91 % der berechneten Stickstoffmenge erhalten. Bei Anwendung von Bromlauge von geringerem Bromgehalt stellte sich stets ein beträchtlicherer Ausfall heraus; eine Steigerung des Bromgehaltes über die angewandte Concentration hinaus änderte nichts an den Resultaten.

Von einer Prüfung der Anwendbarkeit des Verfahrens auf den Harn nahm Falck Abstand, weil er sich in Bestätigung bereits vorliegender Angaben überzeugte, dass ausser dem Harnstoff noch andere normale Harnbestandtheile beim Zusammenbringen mit Bromlauge nicht zu vernachlässigende Mengen gasförmigen Stickstoffs entwickeln. So gab in seinen Versuchen Harnsäure 47,78 %, Kreatinin 37,43 % des Gesammtstickstoffs in Gasform ab.

Falck bediente sich übrigens bei seinen Versuchen keines der bekannten Azotometer, sondern eines besonders construirten Apparates (Abbildung im Original), der jedoch keine wesentlichen Vorzüge vor bereits beschriebenen dieser Gattung zu besitzen scheint. Die Ausführung einer einzelnen Bestimmung mit Einschluss der Reinigung und Zusammensetzung des Apparats nahm im Mittel $1^1/_2$ Stunden in Anspruch.

Zum Nachweis von Phenol im Harn empfehlen Tom. und Don. Tommasi*) als wenig umständliche und sehr empfindliche Probe die Blaufärbung, welche ein erst in Phenollösung, dann in verdünnte Salzsäure getauchtes Stäbchen aus Fichtenholz im directen Sonnenlichte annimmt. Die Verfasser schütteln 20—25 *cc* des zu prüfenden Harns mit dem gleichen Volum Aether, decantiren die ätherische, eventuell Phenol haltende Lösung in ein kleines konisches Bechergläschen ab, und tränken mit derselben ein aus Fichtenholz (minder zweckmässig aus Cypressen- oder Eschenholz, noch weniger zweckmässig aus anderen Holzarten) gefertigtes Stäbchen. Wird dieses nun in verdünnte Salzsäure gebracht, der etwas chlorsaures Kali zugesetzt ist (am besten 50 *cc* reine Salz-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 1834.

säure, 50 *cc* Wasser, 0,20 *g* Kaliumchlorat) und dann den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so nimmt es eine charakteristische blaue Farbe an, während ein blos in Salzsäure getauchtes gleiches Stäbchen bei Belichtung entweder keine Veränderung zeigt, oder nur eine leicht graugrüne Verfärbung aufweist. Die Verfasser vermochten mit Hülfe dieser Reaction noch die Gegenwart von $^{1}/_{6000}$ Phenol in Wasser oder Harn nachzuweisen. Doch ist die Blaufärbung nicht unbeschränkt haltbar. Schon bei längerem Verweilen im Sonnenlicht nimmt ihre Intensität erheblich ab, nach einiger Zeit ist sie unter allen Umständen bis auf Spuren verblichen.

Zur quantitativen Bestimmung des Phenols im Harn empfiehlt Piero Giacosa*) ein volumetrisches Verfahren, welches, wie das von Koppeschaar**) angegebene, auf der Fällbarkeit des Phenols durch Bromwasser in Form des unlöslichen Tribromphenols beruht. Das Princip des Verfahrens ist, zu einem abgemessenen Volum Bromwasser von bekanntem Wirkungswerth so lange die zu prüfende Phenollösung hinzuzusetzen, bis sämmtliches Brom in Gestalt eines flockigen Niederschlages von Tribromphenol gefällt ist. Dieser Zeitpunkt ist dann eingetreten, wenn die Flüssigkeit kein freies Brom mehr enthält, daher beim Zusammenbringen mit jodkaliumhaltiger Stärkelösung keine Blaufärbung hervorruft. Das dabei ausfallende Tribromphenol entsteht jedoch nicht einfach nach der Gleichung $C_6 H_6 O + 6 Br = C_6 H_3 Br_3 O + 3 (H Br)$; wenigstens enthält der gelbgefärbte Niederschlag stets mehr Brom als die Formel verlangt, was Giacosa darauf zurückführt, dass das ausfallende Tribromphenol Brom mechanisch mit niederreisst. ***)

Hieraus ergibt sich die Nothwendigkeit, den Wirkungswerth der angewandten Bromlösung auf empirischem Wege durch Titriren reiner Phenollösungen von bekanntem Gehalt festzustellen und zwar für verschiedene Concentrationen, da der Titer desselben Bromwassers für verschieden concentrirte Phenollösungen nicht derselbe ist. Behufs Ausführung der Titrirung bringt man die abgemessene Menge Bromlösung (20—25 *cc*) in ein 100 *cc* fassendes Kölbchen, in dessen Hals man das Ausflussröhrchen der mit Phenollösung gefüllten Bürette mittelst eines

*) Zeitschrift f. physiologische Chemie **6**, 43.

) Diese Zeitschrift **15, 233.

***) Nach R. Benedikt (Liebig's Annalen der Chemie **199**, 127) entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Phenol in der Kälte eine bromreichere gelbgefärbte Verbindung, das Tribromphenolbrom ($C_6 H_2 Br_3 O Br$). H.

durchbohrten Korks einpasst. Man lässt nun die Phenollösung zuerst im Strahle, zuletzt tropfenweise unter wiederholtem Umschütteln zufliessen, bis die Flocken des gebildeten Tribromphenols sich scharf von der wasserklaren, völlig entfärbten Flüssigkeit absetzen. Bringt man nun einen Tropfen derselben auf einer Porzellanplatte mit der Jodkaliumstärkelösung zusammen, so erhält man in der Regel noch eine leichte Blaufärbung, die jedoch auf weiteren Zusatz von 1—2 Tropfen Phenollösung wieder verschwindet. Es ist dabei wohl zu beachten, dass nicht mit dem Tropfen kleine Krystalle von Tribromphenol mit entnommen werden, da dieselben ebenfalls Jod aus Jodkalium frei zu machen im Stande sind.

Hat man in angegebener Weise den Titer einer Bromlösung mit Phenollösung von bekanntem Gehalt bestimmt, so kann dieselbe umgekehrt zur Titrirung von Phenollösungen benützt werden, deren Concentration sich nicht allzusehr von jener der zur Titerstellung benutzten entfernt. In solchen Fällen gibt die Bestimmung, nach den von Giacosa angeführten Zahlen zu schliessen, recht befriedigende Resultate.

Handelt es sich um die Bestimmung des Phenols im Harne, so muss der Titrirung die Isolirung des vorhandenen Phenols durch Destillation mit Schwefelsäure (bis zum Verschwinden der Bromreaction im Destillate) vorausgehen. Bevor ferner zur Bestimmung in der erörterten Weise geschritten wird, muss durch eine vorläufige Titrirung der Gehalt des Destillats an Phenol annähernd festgestellt werden, um danach den Titer der anzuwendenden Bromlösung wählen zu können. Ergibt z. B. die vorläufige Bestimmung im Destillat mehr als 0,5 und weniger als 1 %, so wird behufs genauerer Bestimmung eine Bromlösung benutzt, deren Wirkungswerth für 0,5 procentige Phenollösung bekannt ist. Uebrigens zieht es Giacosa vor, das Destillat nach dem Ergebniss der vorläufigen Probe soweit zu verdünnen, dass es annähernd einer Lösung von 0,05 % entspricht, da die Resultate in verdünnteren Lösungen im Ganzen genauer ausfallen. Dabei empfiehlt sich die Verwendung einer Bromlösung, von der je 1 *cc* genau das Phenol aus einem Cubikcentimeter einer 0,05 procentigen Lösung fällt. Solche verdünnte Bromlösung bietet überdies den Vortheil, sich in gut verschlossenen Flaschen lange unverändert zu erhalten.

Einige neue Gallenfarbstoffreactionen hat Gerhardt*) mitge-

*) Nach den Sitzungsberichten der phys.-med. Gesellschaft in Würzburg 1881 No. 2 ref. im Centralblatt f. med. Wissenschaften 1881, p. 878.

theilt. Mischt man Chloroformauszug von ikterischem Harn mit (ozonhaltigem) Terpentinöl und wenig verdünnter Kalilauge, so färbt sich nach Gerhardt die wässerige Lösung durch das gebildete Biliverdin grün. Dasselbe soll ein Zusatz von Kalilauge und sehr wenig stark verdünnter Jodjodkaliumlösung bewirken. — Urobilinhaltige Harne zeigen nach Gerhardt folgende Reaction: Setzt man zu dem Chloroformauszug beliebige Mengen von Jod hinzu und bindet letzteres wieder durch Schütteln mit verdünnter Kalilösung, so nimmt die letztere eine gelbe bis braungelbe Färbung an mit prachtvoller Fluorescenz im Grün. Diese Reaction lässt sich auch in jedem urobilinhaltigen Harn direct ausführen, in welchem Fall man auch statt der Jodjodkaliumlösung Chlorwasser verwenden kann.

Trichloressigsäure als Reagens auf Eiweiss im Harn. A. Raabe*) bringt circa 1 *cc* des zu prüfenden, klar filtrirten Harns in ein enges Reagensglas und setzt ein kleines Stückchen krystallisirter Trichloressigsäure hinzu. Dasselbe löst sich am Boden allmählich auf und an der Berührungsfläche beider Flüssigkeitsschichten entsteht eine deutlich sichtbare, scharf abgegrenzte trübe Zone. Normaler Harn gibt nach Raabe keine ähnliche Reaction, nur bei bedeutendem Gehalt an Uraten kann auf Zusatz des Reagens schwache Trübung eintreten, die sich dann aber nicht als scharf umgrenzte Zone absetzt, sondern über die gesammte Flüssigkeit verbreitet. Ueberdies genügt dann einfaches Erwärmen der trüben Flüssigkeit zur Entscheidung der Frage, ob es sich um Eiweiss handelt oder nicht. Der Abscheidung der Urate kann man übrigens von vorneherein durch Verdünnen vorbeugen. Nach vergleichenden Versuchen mit Eiweissharn glaubt Raabe die Empfindlichkeit dieser Eiweissreaction höher stellen zu müssen, als jene der Salpetersäureprobe (in der bekannten Modification von Heller) und der Prüfung mit Metaphosphorsäure.**)

Bestimmung der Eiweisskörper des Blutserums durch Circumpolarisation. Die Sättigung von Eiweisslösungen mit schwefelsaurer Magnesia nach Hammarsten***) gestattet eine genauere Trennung von Albumin und Globulin als sie bis dahin erreichbar war. Léon Fredericq†) hat mit Hülfe dieses Verfahrens das Serumeiweiss und Serum-

*) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland **20**, 445.

) Diese Zeitschrift **21, 150.

***) Diese Zeitschrift **20**, 317.

†) Archives de Biologie publ. par Van Beneden et Van Bambeke **1**, 457; Compt. rend. **93**, 465.

globulin des Blutserums von Pferd, Rind und Kaninchen isolirt und die specifische Drehung dieser Eiweisskörper neuerdings genau bestimmt.

Das Serumglobulin (Paraglobulin) wurde durch Fällen des klaren Serums mit Bittersalz erhalten; durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Bittersalz oder Kochsalz gereinigt, stellte es schliesslich einen Brei von untadelhaft weisser Farbe dar, der mit Wasser eine durchsichtige aber opalescente Lösung lieferte. Die Bestimmung der specifischen Drehung geschah mit einem Wild'schen Polaristrobometer. Der Globulingehalt der untersuchten Lösungen wurde mittelst Coagulation in der Siedehitze und Wägen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags ermittelt.

In einzelnen Bestimmungen bediente sich Fredericq zur Coagulation des Erhitzens mit 5 Volumen absoluten Alkohols, in welchem Falle dann die Flüssigkeit sammt dem Niederschlag auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, und der Rückstand mit Wasser erschöpft wurde.

Von dem Gewichte des getrockneten Globulins kam stets der durch nachträgliche Verbrennung ermittelte Aschengehalt in Abzug. Die für $\alpha_{(D)}$ erhaltenen Werthe sind aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich.

	Durch Wägung ermittelter Globulingehalt der Lösung in %	Länge des Beobachtungsrohres in *cm*	Beobachtete Drehung	Hieraus $\alpha_{(D)}$ =
1. 3 Monate altes Paraglobulin vom Pferd, dreimal mit $MgSO_4$ gefällt . .	2,4615	20	—2,40°	—48.72°
2. Dasselbe Präparat, nur noch ein viertesmal mit NaCl gefällt	2,305	10	—1,1°	—47,28°
3. Frisches Paraglobulin, viermal mit Bittersalz gefällt	3,886	10	—1,9°	—48,89°
4. Frisches Paraglobulin, dreimal mit $MgSO_4$, einmal mit NaCl gefällt .	3,844	10	—1,8°	—46,82°
5. Gemenge mehrerer Proben von sehr reinem Globulin, mit Bittersalz gefällt	1,739	22	—1,82°	—47,55°
6. Paraglobulin vom Rind, zweimal mit Bittersalz gefällt	11,3177	10	—5,39°	—47,62°
			Mittel =	—47,81°

Zur Reinigung des in dem mit Magnesiasulfat gesättigten, globulinfreien Serum vorhandenen Albumins benutzte Fredericq die von ihm zuerst näher studirte Eigenschaft des Serumeiweisses, sich aus gesättigter Bittersalzlösung beim Erwärmen auf 56° in Flocken abzuscheiden, die sich in kaltem Wasser wieder lösen. Nachstehend mitgetheilte Bestimmungen der specifischen Drehung sind mit Proben von Serumalbumin angestellt, welche durch wiederholtes Erwärmen auf 56°, Abfiltriren und Lösen in kaltem Wasser gereinigt waren.

	Procentgehalt der Lösung	Länge des Beobachtungsrohrs in *cm*	Beobachtete Ablenkung	Hieraus $\alpha_{(D)}$ =
1. Serumalbumin vom Pferde, 3mal gefällt	2,79	10	1,55—1,6°	56,55—57,3°
2. Viermal gefällt	2,14	10	1,2—1,25°	56,07—58,41°
3. Dreimal gefällt	1,49	10	0,85—0,87°	57,01—58,32°
			Mittel	—57,27°.

Da sonach die beiden im Blutserum vorhandenen Eiweisskörper die Ebene des polarisirten Lichtes in verschiedenem Maasse ablenken, so ist eine directe optische Bestimmung des Eiweissgehaltes desselben unthunlich; je nach dem Ueberwiegen des Globulins oder des Albumins zeigt das Blutserum ein Ablenkungsvermögen, das sich bald jenem des einen, bald dem des anderen Bestandtheils nähert. Wohl aber ist eine Bestimmung des Gehalts an beiden Substanzen, sowie an Gesammteiweiss nach Fredericq in folgender Weise ausführbar. Man ermittelt zunächst die Ablenkung, welche die zu prüfende Flüssigkeit in einem Rohr von bestimmter Länge z. B. von 10 *cm* auf die Ebene des polarisirten Lichtes ausübt. Hierauf fällt man aus 100 *cc* der Flüssigkeit, die man passend mit 3—5 Volumen gesättigter Bittersalzlösung verdünnt hat, das Globulin durch Eintragen von festem Magnesiasulfat. Man sammelt den Niederschlag auf dem Filter, lässt abtropfen, presst ab und vertheilt die nun leicht vom Filter abzulösende Masse in Wasser, dessen Volum man schliesslich wieder auf 100 *cc* bringt.

Die Linksdrehung, welche diese Lösung darbietet, stellt jenen Theil der früher festgestellten Gesammtdrehung dar, welche durch das Globulin bedingt war. Die Differenz beider Ablenkungen kommt auf Rechnung des Serumeiweisses. Unter Zugrundelegung der oben ermittelten Werthe für $\alpha_{(D)}$ lässt sich aus beiden Zahlen die Menge des vorhande-

nen Albumins und Globulins und somit auch die Gesammtmenge der vorhandenen Eiweisskörper berechnen.

Für die Richtigkeit der erhaltenen Werthe bietet sich eine Controle in der Bestimmung der gesammten Eiweisssubstanzen durch Wägung, welche mit der Summe der durch Polarisation für Globulin und Albumin erhaltenen Zahlen übereinstimmen muss. In den von Fredericq mitgetheilten Versuchen war dies auch in befriedigender Weise der Fall:

Serum	durch Polarisation gefunden			Gesammteiweiss gefunden
von	Globulin	Albumin	Summe	durch Fällung mit Alkohol
Rind	3,579 %	3,828 %	7,407 %	7,4275 %
Rind	5,79 «	2,70 «	8,49 «	8,5776 «
Kaninchen	1,255 «	4,223 «	5,478 «	5,35 «

Wie aus einer weiteren Mittheilung Fredericq's*) hervorgeht, dürfen die gegebenen Zahlen nicht ohne Weiteres für die Untersuchung des Blutserums anderer als der genannten Thiere benutzt werden. Beim Hund erhielt Fredericq regelmässig auf polarimetrischem Wege niedrigere Zahlen als durch Wägung. Bei näherer Untersuchung ergab sich der Grund dieses Verhaltens in einer niedrigeren specifischen Drehung des Serumeiweisses des Hundes. Dieselbe beträgt nämlich im Mittel von 5 Versuchen —43,77°. Das Globulin des Hundeblutserums scheint dagegen von jenem des Pferdeblutserums u. s. w. nicht verschieden zu sein. In zwei Versuchen wurde seine specifische Drehung zu —48,2° gefunden, welche Zahl dem oben ermittelten Mittelwerthe zu —47,8° sehr nahe kommt.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Zur Zerstörung der organischen Substanz bei Aufsuchung anorganischer Gifte mischt A. G. Pouchet**) 100—500 *g* der verdächtigen Masse in einer grossen Reibschale mit 25 % vollkommen reinem Kaliumbisulfat und eben so viel rauchender Salpetersäure, als Substanz in Arbeit genommen war. Die Reaction ist anfangs sehr heftig und bedarf nur einer mässigen Nachhülfe durch gelindes Erwärmen. Hierauf giesst

*) Archives de Biologie 2, 379.

**) Pharm. Centralhalle 22, 185.

man 66 procentige Schwefelsäure in grossem Ueberschuss zu, erhitzt nahe bis zum Kochen der Schwefelsäure und unterhält diese Temperatur, bis unter Entweichen von weissen Schwefelsäuredämpfen und schwefliger Säure die ganze Masse klar wird. Nach dem Erkalten fügt man noch einige Salpeterkrystalle zu und erhitzt von neuem bis zur Entwickelung der weissen Schwefelsäurenebel. So erhält man eine kaum gefärbte klare Lösung, die ohne vorherige Filtration nach dem Erkalten und Auffüllen mit Wasser auf 1 *l* (bei Anwendung von 200—300 *g* Substanz) zur Elektrolyse geeignet ist. Mittelst vier Bunsen'scher Elemente ist die Abscheidung in 24 Stunden erfolgt, und kann das betreffende Metall — wenn nur irgend in wägbarer Menge vorhanden — leicht quantitativ bestimmt werden. Zur Abscheidung des Quecksilbers nimmt man statt Platin Gold als negative Elektrode. — Mit Hülfe dieser im Ganzen schnell ausführbaren Methode gelingt es, nach Angabe des Verfassers, in Conserven, im Urin und in den verschiedenen thierischen Organen (Gehirn, Mark, Leber, Knochen, Muskeln) bei Bleivergiftungen noch Blei nachzuweisen, selbst wenn die Menge desselben nur $^1/_2$ *mg* auf 100 *g* Substanz beträgt. — Wie ersichtlich liegt hier bezüglich der Art der Zerstörung der organischen Substanz eine Modification der Millon'schen Methode*) vor. In Betreff des Verhaltens der in Frage kommenden Metalle beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali vergleiche die Arbeit von M. Websky.**)

F. Selmi***) hat sein früher angegebenes Verfahren†) zur Zerstörung der organischen Substanz bei gerichtlichen Analysen besonders zur Auffindung des Arsens dahin modificirt, dass er die zu untersuchenden Massen in einer Retorte mit Schwefelsäure zum Brei anrührt und durch diesen einen Strom Salzsäuregas bei 130° leitet. Das Gas passirt eine auf 130° erwärmte Vorlage und wird darauf in Wasser aufgefangen, in welches alles im Untersuchungsobject vorhandene Arsen als Chlorür übergeht. Nach Verdünnung dieser Lösung kann aus derselben sogleich reines Schwefelarsen gefällt werden. Die Methode bewährt sich besonders bei frischen Leichentheilen, während sie bei solchen, die der Verwesung bereits unterlagen, minder empfehlenswerth ist, weil sich in diesem Fall viel störende schweflige Säure entwickelt.

*) Diese Zeitschrift **4**, 208.
) Diese Zeitschrift **11, 121.
***) Gaz. chimica **10**, 431, durch Pharm. Centralhalle **22**, 30.
†) Diese Zeitschrift **12**, 343.

Nachweisung des Arsens. F. Selmi*) theilt mit, dass im Harne mit Arsen Vergifteter nicht nur arsenige Säure, sondern auch flüchtige arsenhaltige Basen sich finden.

Den Marsh'schen Apparat zur Auffindung des Arsens hat Selmi dahin modificirt, dass er das Reductionsrohr von schwer schmelzbarem Glase an zwei 25 *cm* von einander entfernten Stellen auszieht, die dazwischen liegende Rohrstrecke mit Schaumgold umgibt und mit einer geeigneten Lampe ihrer ganzen Länge nach erhitzt, während die dem Entwickelungsgefäss abgekehrte Einschnürung mit Wasser gekühlt wird. Auf diese Weise vermag er noch $^1/_{400}$ *mg* Arsen als deutlichen Arsenring nachzuweisen.

Die Reinigung des Zinkes von Arsen bewirkt Selmi, indem er mittelst eines eisernen Geräthes ein Stück Salmiak in geschmolzenes Zink bringt und auf dem Boden des Schmelztiegels festhält, bis es unter lebhaftem Aufbrausen des Metalles verdampft ist. Nach einmaliger Wiederholung dieser Operation ist alles vorhanden gewesene Arsen als Trichlorid verflüchtigt.

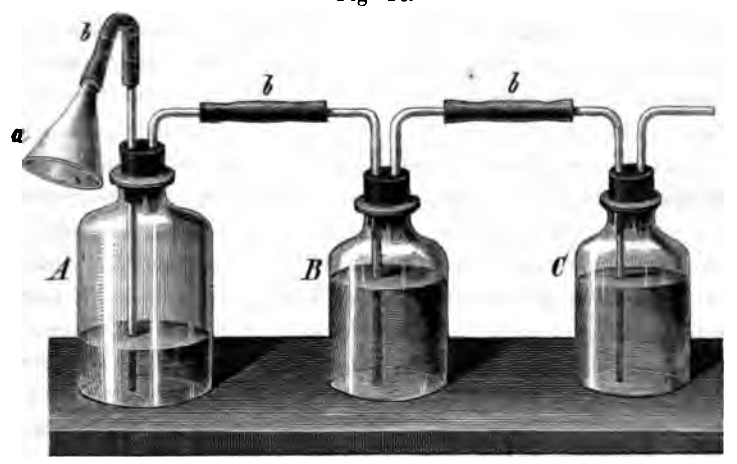
H. Hager**) bemerkt, dass die Abscheidung des Arsens durch Destillation als Arsenchlorür (nach Schneider's Methode) mittelst Zusatzes von Eisenchlorür auch dann noch bewirkt werden kann, wenn das Arsen in Form von Arsensäure vorliegt. Zum Beweise, dass dieser Zusatz von Eisenchlorür zuerst von ihm und nicht von E. Fischer***) vorgeschlagen worden ist, citirt Verfasser sein 1871 erschienenes Handbuch, †) in welchem er empfiehlt, die nach dem Verfahren von Fresenius und Babo (mit chlorsaurem Kali und Salzsäure) zerstörte Masse, nach dem Abdampfen auf ein geringes Volum ††) mit dem mehrfachen Volumen 25 bis 30 procentiger Salzsäure aufzunehmen, mit einer reichlichen Menge frisch bereiteter Eisenchlorürlösung zu versetzen und wie gewöhnlich bei Anwendung des Verfahrens von Schneider und Fyfe zu destilliren.

Als besonders geeignet zur Nachweisung und Bestimmung des Arsens in kleinsten Mengen durch Arsenwasserstoff und als Ersatz der Probe von Marsh empfiehlt E. Reichardt†††) eine Modification des Lassaigne'schen Verfahrens. Der Fig. 24 abgebildete

*) Gaz. chim. **10**, 431.
) Pharm. Centralhalle **22, 169.
***) Vergl. Abtheilung II des Berichtes in diesem Hefte p. 266.
†) „Untersuchungen, ein Handbuch etc." 1871, Bd. I, S. 411 u. 420.
††) Wobei sich eventuell etwas Antimon verflüchtigen könnte. W. L.
†††) Arch. d. Pharm. **217**, 1; vom Verfasser eingesandt.

hierzu nöthige Apparat besteht aus dem Gefäss A von ungefähr 30 *cc* Inhalt, welches mit 3—4 kleinen Stückchen Zink und so viel Wasser beschickt ist, dass die Eingiessröhre abgeschlossen wird. b b b sind Kautschukverbindungen; die Gläser B und C *) sind je nach ihrer Grösse mit einer Mischung aus 1—2 *cc* Silberlösung (1 Silbernitrat 24 Wasser), eben so viel concentrirter Salpetersäure und der 4- bis 5 fachen Menge Wasser beschickt. Zink und Säure müssen natürlich chemisch rein sein. Man giesst nun in A durch das Trichterrohr etwas verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure ($^1/_2$—1 *cc*) um eine angemessene, ruhige Gasentwickelung zu erzielen. Das entstehende Wasserstoffgas durchstreicht die Silberlösung, und ein etwaiger Gehalt desselben an Arsen-, Antimon-, Schwefel- oder Chlorwasserstoffgas würde durch letztere sofort

Fig. 24.



angezeigt werden. Nachdem man sich bei mehrere Minuten langem Durchleiten von der Reinheit der Reagentien überzeugt hat, fügt man in üblicher Weise die auf Arsen zu prüfende Lösung zu, wobei man jedoch darauf zu achten hat, dass dieselbe nicht allzu sauer sei. Eventuell stumpft man grössere Mengen freier Säure vorher mit Natron bis zur schwach sauren Reaction ab. Es ist dies wichtig, denn nur bei sehr langsamer, schwacher Gasentwickelung wird alles Arsen als Arsenwasserstoff in die Vorlagen übergeführt; findet die Gasentwickelung stürmisch, unter starker Wärmeentbindung statt, oder sind grössere Mengen Arsen vorhanden, so schlägt sich ein Theil desselben auf dem Zink nieder

*) C ist bei quantitativen Versuchen erforderlich, damit sicher aller entwickelte Arsenwasserstoff absorbirt wird.

und entgeht somit der quantitativen Bestimmung. Bei Vorhandensein von Arsen (oder Antimon) tritt nach wenigen Secunden die Abscheidung des hellbraunen Silbers (bezw. fast schwarz aussehenden Antimonsilbers) ein. Versuche mit 0,000 00 140 *g* arseniger Säure waren noch so deutlich, dass der zehnte Theil davon nicht hätte übersehen werden können. Die kleinsten Mengen Arsen (oder Antimon) lassen sich noch durch die am unteren Ende der Leitungsröhre entstehende charakteristische Färbung erkennen. Klärt sich die dunkelbraunschwarz gefärbte Flüssigkeit in der Vorlage, indem sich das abgeschiedene Silber niederschlägt, so ist in der Regel die Entwickelung des Arsenwasserstoffes zu Ende. Man prüft, ob bei Vorlage frischer Silberlösung noch eine Trübung entsteht, versetzt, sobald dies nicht mehr der Fall ist, die Silberlösungen am besten in ihren Fläschchen mit Bromwasser*) im Ueberschuss, schüttelt und filtrirt nach einigen Minuten ab. Das durch überschüssiges Brom rothgelb gefärbte Filtrat enthält alles Arsen als Arsensäure. Man versetzt dasselbe mit Ammoniak im starken Ueberschuss, fällt die Arsensäure als arsensaure Ammonmagnesia und wägt als pyroarsensaure Magnesia. Aus letzterer können durch eine der bekannten Methoden noch die als Beweismittel etwa erforderlichen Arsenspiegel hergestellt werden. Beim Verbrennen des Filters, sowie beim angehenden Erglühen des Niederschlages von arsensaurer Ammonmagnesia werden die kleinsten Spuren Arsen noch an dem stets und unverkennbar sich entwickelnden Knoblauchgeruch erkannt. Antimon**) wird nicht mit der arsensauren Ammonmagnesia gefällt, kann also auf diese Weise von Arsen getrennt werden; die Methode eignet sich zur Bestimmung einiger (bis 20) Milligramme Arsen. Von Lösungen, welche mehr enthalten, dürfte nur ein entsprechender Theil zur Prüfung beziehungsweise Bestimmung verwendet werden.

Den Nachweis einer Vergiftung mit Blausäure zwei Monate nach dem Tode und nach vollständig eingetretener Fäulniss hat E. Reichardt***) in einem Specialfalle unzweifelhaft führen können; ich begnüge mich an dieser Stelle auf das Original aufmerksam zu machen.

*) Oder man behandelt mit Salzsäure, unter Zusatz von chlorsaurem Kali, so dass Chlor vorwaltet. In beiden Fällen wird auch das mit dem Silber niedergeschlagene Arsen zu Arsensäure gelöst.

**) Welches sich theils auf dem Zink niederschlägt, theils als Antimonwasserstoff in die Vorlage gelangt und dort wiederum zum Theil als Antimonsilber gefällt wird, zum Theil in Lösung geht.

***) Arch. d. Pharm. **219**, 204; vom Verfasser eingesandt.

Untersuchung von Blutflecken.*) Beiträge zum forensisch-chemischen Nachweise von Blut in Flüssigkeiten, Harn, Zeug und Erden hat Victor Schwarz**) geliefert. Die Abscheidung des Blutes aus seinen Lösungen (in Brunnenwasser, Seifenwasser, Salzwasser oder normalem Harn) zur Darstellung der Teichmann'schen Häminkrystalle mit Hülfe des entstehenden Niederschlages gelingt nach des Verfassers Versuchen besser mit Zinkacetat,***) als mit Gerbsäure. †) Zur Lösung (auf Leinwand) getrockneter Blutflecken bedient man sich mit gutem Erfolge des hierzu längst gebräuchlichen Jodkaliums und fällt den erhaltenen Auszug mit Zinkacetat. Nach dem Verfasser kann man auch die Flecken 48 Stunden lang mit kalt gesättigter Boraxlösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ausziehen ††) und dann die Flüssigkeit so lange mit Zinkacetatlösung versetzen, als der Niederschlag noch gefärbt erscheint. Bei weiterem Zusatz wird nur noch borsaures Zinkoxyd gefällt, welches die Darstellung der Teichmann'schen Häminkrystalle aus dem Niederschlage verhindert oder beeinträchtigt. Bei vorhergegangener Boraxextraction muss eventuell das die Häminkrystalle enthaltende Präparat zur Lösung fremdartiger Substanzen nochmals mit Eisessig erwärmt werden, ehe die ersteren völlig deutlich hervortreten. Die Extraction von Gemischen von Blut mit Sand, Gartenerde, Torferde geschah am zweckmässigsten mittelst kalt gesättigter Boraxlösung, weit minder gut mit Jodkalium, weil dessen Blutlösung sich überaus rasch zersetzte, so dass z. B. schon nach Verlauf einiger Stunden ein anfangs deutlich sichtbares Blutspectrum nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Im Gegensatz zu einer älteren Angabe von Wessel ist es dem Verfasser wiederholt gelungen, aus vollständig faulem, einen penetranten Geruch verbreitenden Blute die Teichmann'schen Häminkrystalle darzustellen.

Im Verfolg seiner früheren Mittheilung in dieser Zeitschrift **11**, 29 hat auch Heinrich Struve†††) einen Beitrag zur gerichtlich-chemischen

*) Vergl. diese Zeitschrift **1**, 272; **2**, 109, 459; **6**, 339; **9**, 351; **10**, 508; **11**, 29, 244; **12**, 344; **15**, 116, 370, 508; **16**, 130; **19**, 129, 257.

) Pharm. Zeitschr. f. Russland **19, 33 u. f.

***) Siehe diese Zeitschrift **11**, 508.

†) Siehe diese Zeitschrift **11**, 29.

††) Diese Lösung kann spectralanalytisch geprüft werden; 10 *qcm* eines einige Jahre alten Blutfleckens gaben mit 20 *cc* Boraxlösung ein scharf ausgeprägtes Blutspectrum, bei Anwendung von 4 *qcm* desselben Fleckens war das Spectrum schon sehr schwach, bei 3 *qcm* zweifelhaft und bei 2 *qcm* nicht mehr sichtbar.

†††) Virchow's Archiv **79**, 524.

Untersuchung von blutverdächtigen Flecken veröffentlicht. Am schwersten gelingt der Nachweis des Blutes in Flecken von sehr blasser Färbung, welche sich nur durch schärfere Contouren des Randes bemerkbar machen. Um ihn zu führen, behandelt Struve einen grösseren Ausschnitt des mit dem verdächtigen Flecken versehenen Lappens in einem geeigneten Glase mit einer verdünnten Kalilösung. Wenn die Färbung des alkalischen Auszuges nicht mehr zuzunehmen scheint, giesst man die Flüssigkeit ab und wäscht den Lappen mit Wasser aus. Die erhaltenen, meist trüben Auszüge werden filtrirt, mit Tanninlösung versetzt, wodurch die Flüssigkeit augenblicklich eine stärkere rothbraune Färbung annimmt, und sodann mit verdünnter Essigsäure eben deutlich angesäuert. Sogleich oder nach einiger Zeit scheidet sich ein mehr oder minder gefärbter Niederschlag ab. Letzterer wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, und zwei Proben desselben werden auf zwei Objectträger gebracht. Nach Zusatz einer Spur Kochsalz lässt man eintrocknen und behandelt den dunkelschwarzen Rückstand in bekannter Weise mit Essigsäure, bei dem einen Präparat in der Wärme, bei dem anderen in gewöhnlicher Zimmertemperatur. Nach einiger Zeit der Ruhe — am besten 20—24 Stunden — sucht man zuerst in dem erwärmten, sodann in dem kalt hergestellten Präparat nach Häminkrystallen. Bei dem ersteren findet man dieselben am Rande des Deckgläschens, bei dem anderen in der Mitte der Probe; das bei letzterem erhaltene Resultat ist das entscheidende. Zur leichteren Auffindung der Krystalle bei Anwendung minimaler Substanzmengen muss man während des vorsichtigen Erwärmens der mit Kochsalz und Essigsäure versetzten Probe unter dem Deckglase den Fleck mit Hülfe einer Lupe verfolgen. Meist bemerkt man hierbei die Bildung einer leichten röthlichen Wolke, die gleichsam dem Verdunsten der Säure folgt. Auf die hierdurch markirte Stelle richtet man nach vollständiger Abkühlung des Objectglases das Mikroskop und schreitet dann in gerader Richtung zur Kante des Deckgläschens vor; wenn sich überhaupt Häminkrystalle gebildet haben sollten, so müssen dieselben dort zu finden sein.

Zur Nachweisung der Formelemente des Blutes befeuchtet Struve eine kleine Probe des Blutfleckens auf dem Objectglase unmittelbar mit concentrirter Weinsäurelösung, überdeckt nach einigem Warten und durchmustert dann von Zeit zu Zeit das Präparat mikroskopisch. Umständlicher, aber eleganter und entscheidender ist die Behandlung mittelst mit Kohlensäure gesättigten Wassers, welches die Hüllen der Blutkörperchen

nicht löst, sondern sie in ihrer natürlichen Form und Grösse abscheidet und vom Blutfarbstoff mehr oder minder befreit. Man lässt durch Wasser in einem Probirgläschen einen langsamen Strom von Kohlensäure hindurchstreichen und legt dann nach einigen Augenblicken den, wenn möglich noch mit etwas Substrat, isolirten Blutflecken in die Flüssigkeit. Das Ganze wird der Ruhe überlassen und nach ungefähr 20 Stunden — die Zeit hängt ab von dem Alter des Blutfleckens — nimmt man ihn mit dem Substrat heraus, löst von der Oberfläche einen Theil des aufgeweichten Fleckens ab und bringt denselben mit einem Tropfen Wasser auf's Objectglas zur mikroskopischen Untersuchung. Sollte letztere noch zu keinem entscheidenden Resultate führen, so muss die Behandlung mit Kohlensäure wiederholt und müssen in bestimmten Zeitintervallen neue Proben mikroskopisch untersucht werden.

Der Verfasser unterscheidet durch die mikroskopische Untersuchung mit Sicherheit Säugethierblut (runde Blutkörperchen) vom Blute der Vögel etc. (elliptische Blutkörperchen mit Kernen). Nach ihm kann man aber unter keinen Verhältnissen mit völliger Bestimmtheit angeben, ob ein Blutfleck von Menschen-, Ochsen-, Pferde-, Schaf- oder Ziegenblut abstamme. Nur in seltenen Fällen kann als persönliche Ansicht ausgesprochen werden, dass nach Grösse und Gruppirung der sichtbar gewordenen Blutkörperchen ein Fleck von Schaf- oder Ziegenblut herstammen kann und nicht vom Blut eines Thieres mit grösseren Blutkörperchen.

Bei der Wichtigkeit dieses Ausspruches sei es hier gestattet, nochmals auf die Arbeit von Hans Schmid*) zurückzukommen. Schmid lässt den abgeschabten Blutfleck im Uhrglase mit einigen Tropfen 30procentiger Kalilösung ein bis zweimal 24 Stunden stehen, bringt den Fleck auf eine trockne Glasplatte, bearbeitet mit einer Nadel, wodurch derselbe sich, wenn die Kalilauge genügend eingewirkt hatte, zum feinen Brei vertheilen lässt, fügt einen Tropfen frischer 30procentiger Kalilösung zu und misst nun unter dem Mikroskope**) ungefähr 50 der

*) Ueber die Möglichkeit der Unterscheidung zwischen menschlichem und thierischem Blute in trocknen Flecken in gerichtlich-medizinischer Beziehung. Inaugural-Dissertation Erlangen 1878. Der Bericht in dieser Zeitschrift **19**, 257 ist nach dem Auszuge im Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1879 No. 35 p. 605 bezw. in der Pharm. Centralhalle [N. F.] **1**, 12 bearbeitet, das Original stand damals nicht zu Gebot.

**) Ein Theilstrich des vom Verfasser benutzten Ocularmikrometers war gleich 0,0033 *mm* (Mikroskop Hartnack No. 8225 Ocular 2, System 7, Tubus ausgezogen).

durch das Verfahren isolirten Blutkörperchen. Die hierbei für Blut verschiedener Abstammung erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Vergleichende Tabelle aus den Messungen frischer Blutkörperchen und denen aus trockenen Flecken:

		Medium	Minimum	Maximum
Mensch	frisch . .	0,0074	0,0066	0,0082
	trocken . .	0,0073	0,0066	0,0083
Hund	frisch . .	0,0064	0,0058	0,0066
	trocken . .	0,0065	0,0058	0,0066
Ratte	frisch . .	0,0061	0,0058	0,0066
	trocken . .	0,0058	0,0049	0,0066
Schwein	frisch . .	0,0062	0,0058	0,0066
	trocken . .	0,0050	0,0041	0,0066
Ochs	frisch . .	0,0054	0,0041	0,0066
	trocken . .	0,0046	0,0041	0,0057
Hammel	frisch . .	0,0042	0,0033	0,0049
	trocken . .	0,0042	0,0041	0,0049

Schmid schliesst mit folgendem Satze. »Lautet die Frage an den Sachverständigen: Ist dieser Fleck vom Blute des Menschen oder von dem eines Thieres, und von welchem Thiere stammt er, so ist die erste Frage unter Umständen sicher, die zweite jedoch nur bedingt zu beantworten.«

Struve macht schliesslich noch darauf aufmerksam, wie Blutflecke durch Schimmelvegetation so verändert werden können, dass sie bei der chemisch-mikroskopischen Untersuchung weder Häminkrystalle geben, noch Formelemente nachweisen lassen. Die Färbung solcher dunkler Flecken rührt nicht von Blutfarbstoff, sondern von Fibrin her. Dieselben sind in verdünnter Natronlauge löslich, und die Lösung gibt die verschiedenen Reactionen der Albuminstoffe. Weitere Mittheilungen hierüber stellt Verfasser in Aussicht.

Charles O. Curtmann*) hat nachgewiesen, dass bei Tödtung blutsaugender Insecten Flecke entstehen können, in welchen die Blutkörperchen des Menschen (0,00795 *mm* in verdünntem Glycerin, 0,00635 *mm* in 80procentigem Alkohol) noch deutlich erkennbar sind. Wanzen ver-

*) Scientific American 1881, 5, durch Repertorium der analytischen Chemie 1, 41.

dauen Menschenblut schneller als Mosquitos, schon nach 12 Stunden war keine Spur von dem eingesogenen Menschenblut in ihnen nachzuweisen: bei Mosquitos war dies jedoch noch nach 24 Stunden deutlich der Fall.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Das Aequivalentgewicht des Aluminiums, welches man nach den Bestimmungen von Berzelius und Dumas allgemein zu etwa 13,75 angenommen hat, ist neuerdings von zwei verschiedenen Autoren nach neuen Methoden bestimmt und von beiden etwas niedriger gefunden worden.

A. Terreil*) erhitzte metallisches Aluminium in einer Glasröhre in einem Strom von ganz reinem Salzsäuregas und fing den gebildeten Wasserstoff in einer Messröhre auf. Er erhielt dabei folgendes Resultat:

Angewandtes Aluminium	0,410 *g*
Volum des aufgefangenen Wasserstoffes bei 11° und 768 *mm* Druck**)	530 *cc*
Auf Normalzustand reducirt	508,2 *cc***)
Gewicht dieser Wasserstoffmenge	0,0455 *g*.

Hieraus berechnet sich das Aequivalentgewicht des Aluminiums zu

13,515.

In viel umfassenderer Weise sind von J. W. Mallet***) mit sehr grosser Sorgfalt mehrere Reihen von Bestimmungen nach verschiedenen Methoden ausgeführt worden.

1) Glühen von ganz reinem Ammoniakalaun und Bestimmung des Rückstandes.

Aus von Eisenspuren befreitem und durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigtem käuflichem Ammoniakalaun wurde durch wiederholtes

*) Bull. de la société chim. **31**, 155.

**) Nach einer Bemerkung, die Mallet in der gleich anzuführenden Arbeit zu diesen Zahlen macht, muss der beobachtete Druck wohl 758 *mm* gewesen sein und die Zahl 768 nur auf einem Druckfehler beruhen, da sonst das Volumen beim Normalzustand 514,85 statt 508,2 *cc* sein müsste.

***) Philosophical Transactions of the royal society, Part III, 1880, p. 1003. Vom Verfasser eingesandt.

Fällen mit Ammon ganz reines Thonerdehydrat ausgeschieden und in sorgfältig gereinigter Schwefelsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine zur Alaunbildung eben ausreichende Menge von schwefelsaurem Ammon *) gefügt und zum Krystallisiren gebracht. Die so erhaltene Substanz wurde noch mehrmals umkrystallisirt und dann nach dem Trocknen an der Luft, **) mit grosser Vorsicht in einem Platintiegel erst schwach und allmählich immer stärker sehr lange geglüht. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand mit reinem kohlensaurem Ammon befeuchtet und wieder geglüht um auch die letzten Spuren von Schwefelsäure zu entfernen.

Der Verfasser erhielt dabei folgende Resultate:

A. 2 Stunden an der Luft getrocknet.

Angewandt: $Al_2O_3, 3SO_3 + NH_4O, SO_3 + 24$ aq	Rückstand Al_2O_3		Aequivalentgewicht des Aluminiums
1) 8,2144 *g*	0,9258 *g*		13,519
2) 14,0378 «	1,5825 «		13,521
3) 5,6201 «	0,6337 «		13,527
4) 11,2227 «	1,2657 «		13,534
5) 10,8435 «	1,2216 «		13,502
		Mittel	13,520

B. 24 Stunden an der Luft getrocknet bei 19—26°, fünf eben so gut übereinstimmende Versuche ergaben im Mittel das Aequivalentgewicht des Aluminiums zu 13,548

2) Bestimmung des Bromgehaltes von Aluminiumbromid.

Durch Auflösen von metallischem Aluminium in Brom wurde eine grössere Quantität von rohem Bromaluminium dargestellt und diese dann durch öfters wiederholte fractionirte Destillation über etwas metallischem Aluminium gereinigt. Zuletzt wurde das reine Bromaluminium nochmals im Stickstoffstrome (ohne Zusatz von Metall) destillirt und in drei Portionen aufgefangen. Von jeder Partie wurden mehrere Analysen mit der grössten Vorsicht ausgeführt, indem gewogene Mengen von Bromaluminium unter Vermeidung jeden Verlustes in Wasser gelöst und dann mit einer zur Fällung nicht ganz hinreichenden, bekannten Menge von Silber-

*) Durch Neutralisation der ganz reinen Schwefelsäure mit nach Stas (diese Zeitschrift 6, 423) gereinigtem Ammon hergestellt.

**) Bei jeder anderen Art zu trocknen tritt durch Verwitterung Wasserverlust ein und auch schon bei längerem Stehen an der Luft beginnt, wenn auch in sehr geringem Maasse, die Verwitterung.

lösung*) versetzt wurden. Zur vollständigen Ausfällung wurde dann aus einer Bürette sehr vorsichtig noch so viel von einer bekannten Silberlösung zugefügt. bis eben keine Trübung mehr entstand. Der Punkt soll sich ganz gut erkennen lassen und wurde jedesmal mit Hülfe eines Tropfens sehr verdünnter Bromkaliumlösung controlirt. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind folgende:

		Angewandtes Bromaluminium	zur Fällung erforderliches Silber	Aequivalentgewicht des Aluminiums
A.	1)	6.0024 *g*	7.2793 *g*	13.517
	2)	8.6492 «	10.4897 «	13.510
	3)	3.1808 «	3.8573 «	13.523
B.	4)	6.9617 «	8.4429 «	13.514
	5)	11.2041 «	13.5897 «	13.497
	6)	3.7621 «	4.5624 «	13.518
	7)	5.2842 «	6.4085 «	13.514
	8)	9.7338 «	11.8047 «	13.515
C.	9)	9.3515 «	11.3424 «	13.499
	10)	4.4426 «	5.3877 «	13.517
	11)	5.2750 «	6.3975 «	13.510

A, B und C sind die oben erwähnten, verschieden aufgefangenen Portionen und es ergaben die Analysen im Mittel für A 13,418, für B 13.512 und für C 13,509.

3) Auflösen von metallischem Aluminium in Natronlauge und Bestimmung des frei werdenden Wasserstoffs.

Reines Bromaluminium von derselben Portion, mit welcher die eben beschriebenen Bestimmungen ausgeführt worden waren, wurde mit reinem Chlorkalium und Chlornatrium zusammengeschmolzen und durch Erhitzen mit reinem Natrium reducirt. Um hierbei jede Verunreinigung des Aluminiums zu vermeiden nahm der Verfasser die Reduction in einem Thontiegel**) vor, den er mit einer dicken Schicht einer Mischung von reiner Thonerde und Natronaluminat ausgekleidet hatte. Das so erhaltene Metall wurde nun in einem langhalsigen Glaskolben in aus reinem Natrium hergestellter, starker Natronlauge gelöst, wobei ein nur mässi-

*) Das Silber hierzu war nach den Vorschriften von Stas gereinigt und schliesslich, um einen Gehalt an Sauerstoff zu vermeiden, in dem Vacuum einer Sprengel'schen Luftpumpe erhitzt worden und wurde dann für jede Ausfällung besonders abgewogen und aufgelöst.

**) a highly aluminous Beaufaye crucible.

ger Ueberschuss angewandt und die Reaction möglichst gleichmässig geleitet wurde. Bei einem Theil der Versuche wurde das frei werdende Wasserstoffgas über Quecksilber aufgefangen und gemessen, bei einem Theil erst getrocknet und dann über eine glühende Kupferoxydschicht geleitet. Das hierbei gebildete Wasser wurde in gewogenen Röhren aufgefangen, die mit Chlorcalcium, mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein und mit Asbest und Phosphorsäureanhydrid gefüllt waren.

Die dabei erhaltenen Resultate sind folgende:

A. Der Wasserstoff wurde als solcher gemessen.

	Angewandtes Aluminium	Cubikcentimeter Wasserstoff	Gramm Wasserstoff	Aequivalent des Aluminiums
1)	0,3697 *g*	458,8	0,04106	13,506
2)	0,3769 «	467,9	0,04187	13,502
3)	0,3620 «	449,1	0,04019	13,511
4)	0,7579 «	941,5	0,08425	13,494
5)	0,7314 «	907,9	0,08125	13,503
6)	0,7541 «	936,4	0,08380	13,498
			Mittel	13,502

B. Der Wasserstoff als Wasser gewogen.

	Angewandtes Aluminium	Wasser	Aequivalent des Aluminiums
1)	2,1704 *g*	2,1661 *g*	13,498
2)	2,9355 «	2,9292 «	13,499
3)	5,2632 «	5,2562 «	13,489
		Mittel	13,495

Aus sämmtlichen 30 Versuchen des Verfassers ergibt sich als Mittelzahl **13,516.**

Wenn man die unter 1 B aufgeführten Versuche ausschliesst, die wegen möglicher geringer Verwitterung des Ammoniakalauns vielleicht nicht ganz so zuverlässig sind, so ergibt sich als das Mittel aller anderen Versuche **13,510.**

Diese Zahlen beziehen sich auf H = 1 und sind berechnet mit den Aequivalentgewichten O = 7,98, S = 15,998, N = 14,01, Ag*) = 107,649 und Br*) = 79,754, welche sich aus den Bestimmungen von Stas ergeben, wenn man das noch nicht mit Sicherheit festgestellte Verhältniss

---

*) Bei den Zahlen für Ag und Br hat der Verfasser eine Correctur für den von Dumas nachgewiesenen Sauerstoffgehalt des Silbers (diese Zeitschrift **18**, 508) angebracht.

von H:O wie 1:7,98 zu Grunde legt. Nimmt man dagegen, wie bei den meist gebrauchten Aequivalentzahlen, das Verhältniss H:O = 1:8 an, so ändern sich die nicht aus der Messung des Wasserstoffs abgeleiteten Zahlen dementsprechend.

Nachdem die obigen Versuche beendigt waren, theilte Dumas*) mit, dass das metallische Aluminium und Magnesium ebenfalls wie das Silber kleine Mengen von Gas eingeschlossen enthalten. Mallet**) hat daraufhin berechnet, welchen Einfluss ein etwaiger Gehalt des Aluminiums an Gasen in der von Dumas beobachteten Menge auf die Resultate der Versuchsreihe höchstens hätte ausüben können und fand, dass derselbe so unbedeutend ist, dass man ihn nicht zu berücksichtigen braucht.

Das Aequivalentgewicht des Cadmiums ist von Oliver W. Huntington***) nach derselben Methode bestimmt worden, die Josiah P. Cooke bei seinen neuesten Bestimmungen des Aequivalentgewichtes des Antimons †) angewandt hat. Er bestimmte in ganz reinem Bromcadmium einerseits das Brom durch Ausfällen mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd und Wägen des Bromsilbers; andererseits bestimmte er die Silbermenge, die zur Ausfällung des Broms nothwendig ist, in derselben Weise wie Cooke bei der Aequivalentgewichtsbestimmung des Antimons und wie Mallet††) bei der des Aluminiums.

Die Darstellung des Bromcadmiums führte der Verfasser in der Art aus, dass er metallisches Cadmium in reiner Salzsäure löste, mit Schwefelwasserstoff fällte, das ausgewaschene Schwefelcadmium wieder in Salz-Säure löste, den Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagte, mit kohlensaurem Ammon fällte und den Niederschlag mit einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels digerirte. Diese Fällung wurde nochmals wiederholt und das so erhaltene reine kohlensaure Cadmiumoxyd in reiner Bromwasserstoffsäure aufgelöst. Das gebildete Bromcadmium wurde schliesslich im Kohlensäurestrom sublimirt und mit dem so erhaltenen Präparate wurden die Bestimmungen ausgeführt. Dieselben ergaben:

---

*) Comptes rendus **90**, 1027.

) Chem. News **41, 285. Vom Verfasser eingesandt.

***) Proceedings of the amer. Acad. of arts and sciences **17**, 28. Vom Verfasser eingesandt.

†) Diese Zeitschrift **19**, 385.

††) Siehe den vorigen Artikel S. 316.

a.

	Angewandtes Bromcadmium	Gefundenes Bromsilber	Aequivalentgewicht des Cadmiums
1)	1,5592 *g*	2,1529 *g*	56,16
*2)	3,7456 «	5,1724 «	56,14
3)	2,4267 «	3,3511 «	56,14
*4)	3,6645 «	5,0590 «	56,18
*5)	3,7679 «	5,2016 «	56,18
6)	2,7938 «	3,8583 «	56,14
*7)	1,9225 «	2,6552 «	56,13
8)	3,4473 «	4,7593 «	56,17
		Mittel	56,16

b.

	Angewandtes Bromcadmium	Zur Ausfällung nöthiges Silber	Aequivalentgewicht des Cadmiums
*1)	3,7456 *g*	2,9715 *g*	56,13
2)	5,0270 «	3,9874 «	56,15
*3)	3,6645 «	2,9073 «	56,13
*4)	3,7679 «	2,9888 «	56,15
*5)	1,9225 «	1,5248 «	56,17
6)	2,9101 «	2,3079 «	56,17
7)	3,6510 «	2,8951 «	56,19
8)	3,9782 «	3,1551 «	56,17
		Mittel	56,16

Die mit einem Sternchen bezeichneten Zahlen beziehen sich auf solche Analysen, bei denen auf eine und dieselbe Substanzmenge beide Methoden angewandt worden sind.

Im Mittel aus allen Versuchen ergibt sich also das Aequivalentgewicht des Cadmiums bezogen auf Silber = 108 und Brom = 80,00 zu

56,16.

Rechnet man statt dessen mit der von Stas gefundenen, auf Sauerstoff = 8 bezogenen Zahl für Silber = 107,930, so ergibt sich das Aequivalentgewicht des Cadmiums zu **56,123.**

Berichtigung.

Im Jahrgang 21 dieser Zeitschrift p. 157 Zeile 10 v. u. lies „auf H = 1 (O = 7,98) bezieht“ statt „auf H = 1 bezieht“
und p. 159 Zeile 2 v. u. lies „(Θ = 15,96)“ statt „(Θ = 16)“.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum.

Von

Leo Liebermann.

(der Königl. ungar. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 13. März 1882).

Im Auftrage des Königl. ungar. Ministeriums für Ackerbau, Industrie und Handel habe ich mich mit diesem Gegenstande beschäftigt und will nun die Resultate meiner Untersuchungen, die mich zu einer sicheren und einfachen Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum geführt haben, im Folgenden vorlegen.

Trotz der grossen Menge von Apparaten, die zu diesem Zwecke bisher construirt wurden, konnte allen Anforderungen, die an einen derartigen Apparat zu stellen sind, bisher nicht entsprochen werden. Diese Anforderungen sind aber folgende: 1. leichte, auch für Laien berechnete Handhabung, 2. Unabhängigkeit von Grösse und Form des Apparates, resp. von der Petroleummenge, 3. Unabhängigkeit vom Zündungsmittel, namentlich aber auch von der Entfernung der Zündflamme von der Oberfläche des Petroleums und endlich 4. möglichste Annäherung an einen absoluten Entflammungspunkt.

Die überaus fleissige Arbeit von C. Engler und R. Haass*) enthebt mich der Mühe auf die Kritik der wichtigsten, bisher construirten Apparate näher einzugehen, doch habe ich noch einige neuere zu erwähnen. Engler und Haass haben jeder einen derartigen Apparat construirt, resp. ältere modificirt. Engler**) verbesserte das Naphtometer von Parrish, ohne natürlich die im Principe desselben steckenden Fehler vermeiden zu können. Der Apparat von R. Haass***) gründet sich auf das Princip, welches V. Meyer†) für die Bestimmung

*) Diese Zeitschrift **20**, 1 ff.

**) l. c.

***) l. c.

†) Wagner's Jahresb. 1879, p. 1175.

des Entflammungspunktes des Petroleums aufgestellt hat und unterscheidet sich vom V. Meyer'schen Verfahren eigentlich nur darin, dass die Erwärmung nicht im Wasserbade, sondern in Luft stattfindet, dass der das Petroleum fassende Cylinder mit Deckel versehen ist und dass die Entzündung (mit einer übrigens ganz netten Vorrichtung) auf elektrischem Wege und in einer bestimmten Entfernung von der Petroleumoberfläche geschieht. In jüngster Zeit hat sich auch noch R. Vette*) einen Petroleumprüfer patentiren lassen. Doch leidet derselbe an manchen Unvollkommenheiten. Es dürfte zunächst kaum gestattet sein, aus der Temperatur des Wasserbades, in welches bei diesem Apparat das Thermometer eingesenkt werden muss, auf die Temperatur des Petroleums zu schliessen, da, wie ich mich überzeugt habe, die Temperaturdifferenz zwischen dem Wasser und dem Petroleum, selbst bei sehr langsamem Erwärmen, 5° und darüber betragen kann, wofür sich übrigens kein Coëfficient finden lässt. Wollte man aber so lange warten, bis die Temperatur gleich geworden, so würde ein Zeitverlust resultiren, der kaum zu Gunsten der Methode sprechen kann. Der Apparat ist ein sogenannter geschlossener und der Entflammungs- oder, wie eigentlich Vette haben will, Explosionspunkt wird aus dem Gehobenwerden eines Ventils erkannt, das überdies, je nachdem man die Feuergefährlichkeit des Petroleums für eine bestimmte Lampengattung beurtheilen will, verschieden belastet werden muss, da z. B. ungleiche Glasstärken des Petroleumbehälters den Explosionen, ungleichen Widerstand entgegen setzen. Abgesehen von diesem Uebelstande ist noch zu bemerken, dass die Hebung des Ventils jedenfalls auch von der verwendeten Petroleummenge resp. von der derselben entströmenden Dampfmenge abhängt, d. h. das Ventil kann bei Versuchen mit der nämlichen Petroleumsorte einmal geschlossen bleiben ein andermal gehoben werden, je nachdem eine grössere oder geringere Dampfmenge entzündet wird.

Der »Taucher« von O. Braun**) bezweckt, die Dämpfe, welche sich an der Oberfläche des Petroleums ansammeln, durch Wasser in die Höhe und gegen eine kleine, fixe Famme treiben zu lassen, welche dadurch verlöschen soll, indem sich zugleich die in der Röhre befindlichen Dämpfe entzünden. Gegen diesen Apparat lassen sich ebenfalls manche Bedenken geltend machen, vorzüglich auch die Unbequemlich-

*) Chem. Centralbl. 1881, p. 812.

**) E. Jacobsen, Die chem. Industrie 4. Jahrg. p. 229.

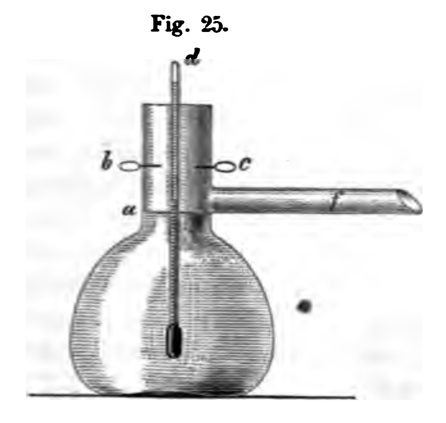
keit der Manipulation. Den Apparat von Abeljanz*) kenne ich nur aus einer unvollkommenen Beschreibung. Er lässt die sich in einer Glaskugel entwickelnden Dämpfe durch elektrische Funken entzünden, welche zwischen 2 *mm* von einander und 8 *mm* von der Oberfläche des Petroleums entfernten Platindrähten überspringen. — Die Kritik dieses Principes siehe später.

Bevor ich auf die Schilderung meines Apparates eingehe, möchte ich noch in Kürze einiger Versuche gedenken, die darum nicht ohne alles Interesse sind, weil sie die Abhängigkeit des Entflammungspunktes von der Petroleummenge, wenn derselbe nach den früher gebräuchlichen Principien bestimmt wird, und von der Entfernung des Zündungsmittels illustriren.

Ich habe mit ein und demselben Petroleum folgende Versuche gemacht.

Drei Kölbchen von 114, 28 und 7,5 *cc* Inhalt wurden, mit Petroleum gefüllt, in's Wasserbad gestellt. Die Kölbchen waren wie folgt construirt (siehe Fig. 25). a ist die Oberfläche des Petroleums, welche, da sich das Petroleum beim Erwärmen im Wasserbade fortwährend ausdehnt, durch das seitlich angeschmolzene Röhrchen f, durch welches das Petroleum abfliessen kann, in unveränderter Entfernung von den Platindrähten b und c erhalten wird. d ist das in das Petroleum eingesenkte Thermometer. Der Hals des Kölbchens besass bei allen drei Apparaten den gleichen Durchmesser und die Platindrähte, welche zur elektrischen Zündung dienen, waren von der Oberfläche des Petroleums in allen drei Apparaten gleich weit (6 *mm*) entfernt. Das Petroleum entflammte im grössten Kölbchen mit 114 *cc* Inhalt bei 25° C., im mittelgrossen mit 28 *cc* Inhalt bei 38° C. und im kleinsten mit 7,5 *cc* Inhalt bei 41° C. Wurden die Spitzen der Platindrähte von der Ober-

Fig. 25.



*) E. Jacobsen, Die chem. Industrie 4. Jahrg. p. 272.

fläche des Petroleums nur um 2 *mm* mehr entfernt, so resultirten folgende Entflammungspunkte. Für das grösste Kölbchen statt 25, 28, für das mittelgrosse statt 38, 39,5, beim kleinsten statt 41, 44° C. Es ist nicht uninteressant, dass sich bei diesen drei Versuchen, und zwar noch eher bei der ersten als bei der zweiten Reihe, für die Vermehrung der Flüssigkeitsmenge und die Verminderung des Entflammungspunktes, ein Coëfficient berechnen lässt. Es entspricht hier nämlich jede Vermehrung der Petroleummenge um 1 *cc* einer Erniedrigung des Entflammungspunktes von ungefähr 0,142° C. Doch scheint diese Regel nur innerhalb sehr enger Grenzen zu gelten. Ueber ein gewisses Maass von Petroleum, welches schon unter 100 *cc* liegt, scheint eine weitere Vermehrung der Petroleummenge auf die Erniedrigung des Entflammungspunktes von keinem Einflusse zu sein. Diese Versuche beweisen zur Evidenz die Abhängigkeit des Entflammungspunktes vom Flüssigkeitsvolum, zeigen aber auch, wie fehlerhaft alle jene Methoden sein müssen, welche den Entflammungspunkt in der Weise bestimmen, dass sie eine Flamme der Oberfläche des erwärmten Petroleums mehr oder weniger nahe bringen.

Ich gehe nun zur Beschreibung meiner Methode über. Sie beruht darauf, durch das erwärmte Petroleum einen Luftstrom zu treiben und die also mit den Dämpfen des Petroleums beladene Luft zum Entflammen zu bringen. Ich habe mir verschiedene Apparate dieser Art hergestellt, die trotz ihrer sehr verschiedenen Form vollkommen übereinstimmende Resultate geben.

Fig. 26.

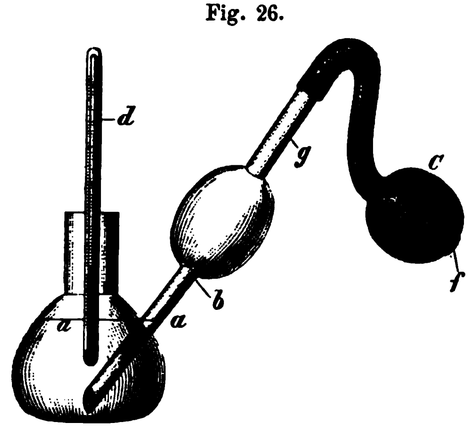
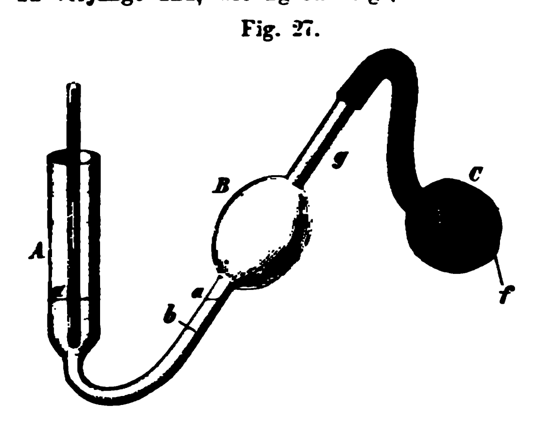


Fig. 26 stellt ein etwa 100 *cc* fassendes Kölbchen dar. a ist die Oberfläche des Petroleums, b ein eingeschmolzenes Rohr mit einer angeblasenen, recht geräumigen Kugel und c ein kleiner fester Kautschukballon (an einem Schlauch), welcher bei f mit einer kleinen Oeffnung versehen ist. d ist das eingesenkte Thermometer, welches mit einer Klemme gehalten werden kann.

Der Apparat Fig. 27 besteht aus einem 1.5—2 *cm* weiten, ungefähr 10 *cm* hohen, dickeren Röhrenantheil A, welcher sich nach unten zu verjüngt und, wie figura zeigt, in ein dünneres Röhrenstück B von etwa 25 *cm* Länge übergeht, welches, gleich dem Röhrchen in Fig. 26, eine (oder auch zwei) angeblasene Kugeln und einen festen Kautschukballon trägt. Man sieht, wie bedeutend verschieden die zur Anwendung gelangenden Petroleummengen sein müssen. Der Apparat in Fig. 27 ist bei gleicher Leistungsfähigkeit wie der in Fig. 26, darum vortheilhafter, weil er leichter solid auszuführen ist.*)

Fig. 27.



Die Anwendung dieser Apparate ist eine äusserst einfache. Sie werden bis etwa zu den in den Figuren angezeigten Höhen mit Petroleum gefüllt, in ein Wasser- oder Luftbad gestellt, das sich auf einem Stativ befindet und mit den auf dem Stativ befindlichen Klemmen bei g festgehalten. Nachdem das Thermometer in's Petroleum eingesenkt wurde, wird mit einer kleinen Flamme erwärmt. Von Grad zu Grad wird nun durch das Petroleum Luft durchgetrieben, indem man den Kautschukballon, dessen Oeffnung man mit dem Zeigefinger verschliesst, etwa zweimal, nicht zu rasch, zusammendrückt und vor die Oeffnung des Apparates mit der andern Hand ein brennendes Streichhölzchen hält.**)

Man hat nur darauf zu achten, dass das Zusammendrücken des Ballons nicht so rasch geschieht, dass Flüssigkeit hinausspritzt, obwohl dieses Hinausspritzen, auch wenn es vorkommt, die Bestimmung des

*) Den Apparat mit allem Zubehör liefert die Firma Calderoni & Comp. in Budapest.

**) Zu praktischen Zwecken, wenn man einfach prüfen will, ob der Entflammungspunkt eines Petroleums einem gesetzlich normirten Minimum entspricht, hat man das bis zur fraglichen Temperatur erwärmte Petroleum natürlich nur einmal auf Entflammung zu prüfen.

Entflammungspunktes selbst kaum alterirt. Der brennende Span wird eben meist verlöscht, ohne dass sich das Petroleum entzündet. Auch beim Nachlassen des Druckes hat man darauf zu sehen, dass dies nicht zu rasch geschehe, da sonst das Petroleum in den Ballon gesogen würde (was das Reinigen des Apparates erschwert). Bei langsamem Nachlassen geschieht dies darum nicht, weil die am Rohr angeblasenen Kugeln, falls sie genügend gross sind, die zurücksteigende Flüssigkeit aufnehmen. Statt des Ballons kann man natürlich auch Gasometer oder dergl. verwenden, aus denen man von Zeit zu Zeit Luft in das Petroleum strömen lässt. Ein fortwährendes Durchströmen von Luft, welches die Manipulation allerdings noch vereinfachen würde, indem man dann nur von Grad zu Grad die Entflammbarkeit zu prüfen hätte (was auch durch ein constant brennendes Flämmchen geschehen kann, obwohl ich einen Span für's Beste halte), ist nach meinen Versuchen nicht zu empfehlen, weil ein solch' constantes Durchströmen die Ansammlung einer beträchtlicheren, zum Zustandekommen einer Explosion nothwendigen Dampfmenge verhindert und daher den Entflammungspunkt ziemlich bedeutend erhöht.

Es ist kaum nothwendig noch hinzuzufügen, dass der Entflammungspunkt an dem Eintritt einer schwachen Explosion, an einer bis an die Oberfläche des Petroleums hinlaufenden blauen Flamme erkannt wird.

Man sieht, dass das Princip dieser Methode dem Victor Meyer'schen, welches in Schütteln mit Luft besteht, ähnlich ist, doch wird man finden, dass die Resultate nicht nur bedeutend genauer und übereinstimmender ausfallen, sondern auch, dass sich nach meiner Methode bequemer arbeiten lässt.

Es ist ein Vortheil der Methode, dass die Menge des Petroleums, namentlich bei dem Apparat Fig. 27, sehr gering sein kann, und dass zum Erwärmen auch Luftbäder zu verwenden sind, obwohl ich nicht verhehlen will, dass, namentlich für weniger Geübte, die Anwendung eines Wasserbades wegen gleichmässigerer Erwärmung und grösserer Sicherheit vorzuziehen ist. Zur Bestimmung von bei sehr niederen Temperaturen entflammenden Petroleumsorten ist ein Wasserbad, oft auch eine Kältemischung unentbehrlich. In der Praxis kommt so etwas natürlich nicht in Betracht.

Das folgende Versuchsprotokoll wird zeigen, wie unabhängig die Methode von der Petroleummenge wie von der Form der Gefässe ist. Sie ist auch bis zu einem gewissen Grade unabhängig von langsamerer oder

rascherer Erwärmung und auch von der Grösse der Entzündungsflamme, wenn deren Wirkungszone nicht gar zu klein ist. Dies ist aber gewöhnlich beim elektrischen Funken der Fall, und man wird in den im Folgenden mitgetheilten Versuchen finden, dass die Entflammungstemperaturen bei elektrischer Zündung, wenn auch unter sich ebenso übereinstimmend wie bei anderen Entzündungsmethoden, doch durchschnittlich erheblich höher sind.

Entflammungspunktsbestimmungen.

Petroleum A.

I. Zündung mit elektrischem Funken.

Versuch	Petroleummenge		Entflammungspunkt	
Versuch 1.	Petroleummenge	110 *cc*	28,5 ° C.	
« 2.	«	100 «	29,0 «	Sämmtliche Versuche im Kölbchen Fig. 26, abwechselnd im Wasser- und Luftbad.
« 3.	«	80 «	29,0 «	
« 4.	«	60 «	29,0 «	
« 5.	«	50 «	29,5 «	
« 6.	Mit sehr wechselnden Petroleummengen, nicht gemessen		28,5 «	
« 7.			29,5 «	
« 8.			29,0 «	
« 9.			29,5 «	
« 10.			29,5 «	
« 11.			29,0 «	
« 12.			29,0 «	

II. Zündung mit Streichhölzchen.

Versuch	Menge	Entflammungspunkt	
Versuch 1.	Verschiedene ungemessene Mengen	25,0 ° C.	In demselben Kölbchen wie I.
« 2.		25,0 «	
« 3.		25,0 «	
« 4.		25,0 «	
« 5.		25,0 «	In einem weit grösseren.

Das nämliche Petroleum entflammt, nach Victor Meyer's Methode untersucht, bei 23 ° C.

Petroleum B.

I. Zündung mit elektrischem Funken.

Versuch	Entflammungspunkt	
Versuch 1.	18 ° C.	im Kölbchen.
« 2.	18 «	« «

II. Zündung mit Streichhölzchen.

	Entflammungspunkt	
Versuch 1.	15 ° C.	im Kölbchen.
« 2.	15 «	« «

Petroleum. C.

I. Zündung mit elektrischem Funken.

	Entflammungspunkt	
Versuch 1.	49 ° C.	Im pfeifenförmigen Rohre
« 2.	49,5 «	(siehe Fig. 27).

II. Zündung mit Streichhölzchen.

Versuch 1.	45 ° C.	im Kölbchen.
« 2.	46 «	Im pfeifenförmigen Rohre
« 3.	45,5 «	(siehe Fig. 27).
« 4.	45,5 «	

Dasselbe Petroleum, nach Victor Meyer's Methode untersucht, entflammt bei 46,5—47 ° C.

Petroleum D.

Zündung mit Streichhölzchen und kleiner Löthrohrflamme.

	Entflammungspunkt	
Versuch 1.	21 ° C.	Im Kölbchen im Wasserbad.
« 2.	21 «	
« 3.	21 «	
« 4.	21 «	Im pfeifenförmigen Rohre
« 5.	21 «	im Luftbad.

Es ist hiermit bewiesen, dass meine Methode denjenigen Postulaten entspricht, die ich eingangs dieser Abhandlung als Erfordernisse guter Methoden aufgestellt habe, nämlich: leichte Handhabung, Unabhängigkeit von Form und Grösse des Apparates, resp. Petroleummenge, möglichste Annäherung an einen absoluten Entflammungspunkt, Unabhängigkeit vom Zündungsmittel, namentlich der Entfernung von der Oberfläche des Petroleums.

Was die Unabhängigkeit vom Zündungsmittel anbelangt, so habe ich schon erwähnt, dass nur der elektrische Funke mit geringer Wirkungszone zu hohe Entflammungspunkte gibt (Variationen in der Länge des Funkens scheinen kaum einen Einfluss zu üben); doch kann man

gewiss auch den elektrischen Funken anwenden, wenn man von dem mit Hülfe desselben gefundenen Entflammungspunkte das sich aus meinen Versuchen ergebende Mittel von 3.5° C. in Abrechnung bringt, um welches der Entflammungspunkt bei dieser Art von Zündung zu hoch ausfällt.

Was den absoluten Entflammungspunkt anbelangt, so nähert sich der Entflammungspunkt bei meiner Methode demselben ebenso wie bei der Methode von Victor Meyer, deren principielle Richtigkeit kaum in Frage gestellt werden kann.

Budapest, Laboratorium des Königl. Thierarznei-Institutes, Chem. Staats-Versuchsstation.

Ueber den in der Praxis zulässigen Entflammungspunkt des Petroleums.

Von

Leo Liebermann.

Um ein sicheres Urtheil darüber abgeben zu können, welcher Entflammungspunkt als der niedrigste noch zulässige des zu Leuchtzwecken verwendeten Petroleums angesehen werden könne, habe ich den Einfluss studirt, den die Lampenflamme selbst auf die Erwärmung des in der Lampe befindlichen Petroleums und der der Lampe zunächst liegenden Luftschichten ausübt, und bin dabei auf folgende Weise vorgegangen.

Fig. 28.

Um mich nicht vom praktischen Boden zu entfernen, habe ich zu meinen Versuchen eine Reihe der gebräuchlichsten Sorten von Petroleumlampen verwendet. Die gläsernen Petroleumbehälter derselben wurden mit Löchern versehen und zwar die grösseren mit drei, die kleineren mit zwei, die dazu dienten, Thermometer aufzunehmen, welche die Temperaturen des Petroleums in verschiedenen Entfernungen vom Brenner anzuzeigen bestimmt waren. Die ganze Einrichtung ist aus Fig. 28 ersichtlich.

Die Versuche wurden in einem abseits gelegenen Zimmer mit stets verschlossenen Thüren vorgenommen. Das Petroleum wurde immer 18 Stunden vor jedem Versuche eingefüllt, damit es Zeit habe die Temperatur des Zimmers anzunehmen. In der Nähe der Lampe war ein Thermometer zur Bestimmung der Lufttemperatur angebracht. Vor Beginn jedes Versuches wurden die Anfangstemperaturen, sowohl des Petroleums, als auch der Luft, genau notirt. Die Flamme wurde in jedem Versuche so stark als möglich gemacht, der Docht also ad maximum heraus gedreht; die Brennzeiten der verschiedenen Lampen, also die Versuche, waren von verschieden langer Dauer und wurden so lange fortgesetzt, bis zwei nach einander folgende Ablesungen, zwischen denen immer mindestens eine Viertelstunde lag, das gleiche Resultat ergaben.

Es versteht sich endlich von selbst, dass sämmtliche zu den Versuchen verwendete Thermometer, sowohl unter einander, als auch mit einem Normalthermometer, verglichen wurden.

Ich lasse die Versuche selbst hier folgen.

I. Lampe mit 3‴ Flachbrenner. Petroleuminhalt 190 *cc.*

	Im Petroleumbehälter oben	Im Petroleumbehälter unten	In der Luft
Temperatur im Anfange	13 ° C.	13 ° C.	13 ° C.
Nach 1 Stunde	17,5 «	17,5 «	19 «
« 2 Stunden 15 Minuten	20,5 «	18,5 «	19,5 «
« 3 « — «	21 «	19 «	20 «
« 4 « 15 «	21,5 «	19,5 «	20,5 «
« 5 « — «	21,5 «	19,5 «	20,5 «

Es stieg also die Temperatur im Petroleumbehälter oben um 8,5 ° C., unten um 6,5 ° C., die der Luft um 7,5 ° C.

II. Lampe mit 5‴ Flachbrenner. Petroleuminhalt 310 *cc.*

	Im Petroleumbehälter oben	Im Petroleumbehälter unten	In der Luft
Temperatur im Anfange	12 ° C.	12,25 ° C.	11 ° C.
Nach 1 Stunde	16 «	14.5 «	18 «
« 2 Stunden	18 «	16,25 «	19 «
« 3 « 45 Minuten	20 «	18 «	20 «
« 4 « — «	20 «	18 «	20 «

Es stieg also die Temperatur im Petroleumbehälter oben um 8 ° C., unten um 5,7 ° C., die der Luft um 9 ° C.

III. Lampe mit 8''' Flachbrenner. Petroleuminhalt 315 *cc.*

	Im Petroleumbehälter oben	unten	In der Luft
Temperatur im Anfange	14 ⁰ C.	14,5 ⁰ C.	13,5 ⁰ C.
Nach 1 Stunde 30 Minuten	19 «	16,5 «	18,5 «
« 2 Stunden 45 «	19,5 «	17,5 «	19 «
« 3 « 15 «	20 «	17,5 «	19 «

Es stieg also die Temperatur im Petroleumbehälter oben um 6 ⁰ C., unten um 3 ⁰ C., die der Luft um 5,5 ⁰ C.

IV. Lampe mit 11''' Flachbrenner. Petroleuminhalt 420 *cc.*

	Im Petroleumbehälter oben	unten	In der Luft
Temperatur im Anfange	14,5 ⁰ C.	14,5 ⁰ C.	14,5 ⁰ C.
Nach 2 Stunden	17 «	15,5 «	17 «
« 2 « 15 Minuten	17,5 «	16 «	19,5 «
« 2 « 45 «	18,5 «	16,7 «	20 «
« 3 « 15 «	19 «	16,7 «	20 «
« 3 « 45 «	19 «	17 «	20,5 «

Es stieg also die Temperatur des Petroleums im Petroleumbehälter oben um 4,5 ⁰ C., unten um 2,5 ⁰ C., die der Luft um 6 ⁰ C.

V. Lampe mit 6''' Rundbrenner. Petroleuminhalt 195 *cc.*

	Im Petroleumbehälter oben	unten	In der Luft
Temperatur im Anfang	19 ⁰ C.	19,5 ⁰ C.	18 ⁰ C.
Nach 1 Stunde 30 Minuten	22 «	20,5 «	24,5 «
« 2 Stunden 15 «	22,5 «	21 «	25 «
« 2 « 45 «	23 «	21,5 «	25,5 «
« 3 « 15 «	23 «	21,5 «	25 «

Es stieg also die Temperatur des Petroleums im Petroleumbehälter oben um 4 ⁰ C., unten um 2 ⁰ C., die der Luft um 7 ⁰ C.

VI. Lampe mit 11''' Rundbrenner. Petroleuminhalt 470 *cc.*

	Im Petroleumbehälter oben	unten	In der Luft
Temperatur im Anfange	18 ⁰ C.	18 ⁰ C.	17 ⁰ C.
Nach 1 Stunde	20 «	18,75 «	23 «
« 1 Stunden 30 Minuten	20 «	19 «	23,5 «
« 2 « 15 «	20.5 «	19,25 «	23,5 «
« 3 « — «	20,5 «	19,25 «	23,5 «

Es stieg also die Temperatur des Petroleums im Petroleumbehälter oben um 2,5° C., unten um 1,25° C., die der Luft um 6,5° C.

VII. Lampe mit 15''' Rundbrenner, Saugdocht. Petroleuminhalt 700 *cc.*

	Im Petroleumbehälter oben	in der Mitte	unten	In der Luft
Temperatur im Anfange	14,5° C.	15° C.	14,5° C.	13° C.
Nach 1 Stunde 45 Minuten	18 «	19 «	17,5 «	22,5 «
« 2 Stunden — «	18,5 «	19 «	17,5 «	22,5 «
« 2 « 45 «	19 «	20 «	18 «	23 «
« 3 « 15 «	19 «	20 «	18,5 «	23 «

Es stieg also die Temperatur des Petroleums im Petroleumbehälter oben um 4,5° C., in der Mitte um 5° C., unten um 4° C., die der Luft um 10° C.

VIII. Lampe mit 18''' Rundbrenner, Saugdocht, Sonnenbrenner. Petroleuminhalt 1000 *cc.*

	Im Petroleumbehälter oben	in der Mitte	unten	In der Luft
Temperatur im Anfange	15° C.	15° C.	15° C.	15° C.
Nach 1 Stunde	20 «	18,5 «	17,5 «	26 «
« 1 « 15 Minuten	21 «	20 «	19 «	25 «
« 2 Stunden — «	23 «	21 «	20,5 «	25,5 «
« 2 « 45 «	24 «	23 «	22 «	26,5 «
« 3 « — «	24 «	23 «	22 «	26,5 «
« 3 « 15 «	24 «	23 «	22 «	26,5 «

Es stieg also die Temperatur des Petroleums im Petroleumbehälter oben um 9° C., in der Mitte um 8° C., unten um 7° C., in der Luft um 11,5° C.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass unter dem Einflusse des Brennens des Dochtes die Temperatursteigerung des Petroleums, oben, also in der Nähe des Brenners, im minimum 2,5° C., im maximum 9° C. betragen kann und dass die Temperatur des Petroleums in der Nähe des Brenners höher ist, als in den tieferen Schichten. Bestimmte Beziehungen zwischen Grösse der Brenner und Petroleummenge einerseits, zwischen Temperatursteigerung des Petroleums und der umgebenden Luftschichten andererseits, haben sich aus diesen Versuchen nicht ergeben. Form der Gefässe, verschiedene Glasstärken und andere, nicht controlirbare Umstände scheinen dies zu verursachen.

Um nun bestimmen zu können, welches derjenige Entflammungspunkt des Petroleums ist, von dem man annehmen kann, dass er Sicherheit gegen Explosionsgefahr biete, muss noch festgestellt werden, welche die maxima der Anfangstemperaturen vor Beginn des Brennens der Lampe sein können, d. h. was wir als maximum der Lufttemperatur anzunehmen haben. Die Zimmertemperatur im Winter können wir im Durchschnitt zu 25° C. annehmen, doch kann sie wohl auch bis 31 oder 32° C. betragen, wenn wir solche Temperaturen unberücksichtigt lassen, wie man sie in nächster Nähe eiserner Oefen, auch der sogenannten Meidinger-Oefen, beobachten kann. Ich habe da Temperaturen bis zu 60° C. beobachtet. Auch die Maximaltemperaturen in den Sommermonaten müssen hier berücksichtigt werden und es wäre unrichtig, nicht die Tagesmaxima als maassgebend anzusehen, da doch so viele Umstände denkbar sind, bei denen das Petroleum auch bei Tag zum Brennen verwendet wird. Ich will auch unter anderem an die Petroleumherde erinnern.

Diese Temperaturmaxima sind natürlich nach verschiedenen Ländern verschieden und sind, wie ich sie nach Lorenz und Rothe*) für mehrere Städte zusammengestellt habe, die folgenden:

Malta	31,1° R.	=	38,9° C.
Neapel	30,5 «	=	38,1 «
Rom	30,4 «	=	38,0 «
Bologna	31,1 «	=	38,9 «
Valencia	40,5 «	=	50,6 «
Madrid	38,8 «	=	48,5 «
Lissabon	30,2 «	=	37,7 «
Campo Maior	34,5 «	=	43,1 «
Porto	29,9 «	=	37,3 «
Brüssel	27,8 «	=	34,7 «
Stonyhurst	23,4 «	=	29,2 «
Dublin	22,1 «	=	27,6 «
Christianssund	19,9 «	=	24,9 «
Upsala	28,8 «	=	36,0 «
Petersburg	24,7 «	=	30,9 «
Katherinoslav	27,6 «	=	34,5 «
Kostroma	30,0 «	=	37,5 «

*) Lehrb. der Klimatologie. Wien 1874.

Vardö	21,4 ⁰	R.	=	26,7 ⁰	C.
München	28,1	«	=	35,1	«
Posen	28,2	«	=	35,2	«
Triest	27,7	«	=	34,6	«
Lesina	29,1	«	=	36,3	«
Ragusa	27,1	«	=	33,9	«
Trient	36,3	«	=	45,3	«
Frauenberg	28,0	«	=	35,0	«
Budweis	28,9	«	=	36,1	«
Elbogen	25,4	«	=	31,7	«
Bodenbach	29,1	«	=	36,3	«
Prag	29,4	«	=	36,7	«
Hob-Obir	24,0	«	=	30,0	«
Bludenz	26,6	«	=	33,2	«
Bad Gastein . . .	25,4	«	=	31,7	«
Alt-Aussee	27,2	«	=	34,0	«
Ischl	26,4	«	=	33,0	«
Admont	23,5	«	=	29,4	«
Salzburg	27,6	«	=	34,5	«
Kirchdorf	26,0	«	=	32,5	«
Kremsmünster . . .	26,6	«	=	33,2	«
Linz	28,1	«	=	35,1	«
Wien	29,6	«	=	37,0	«
Graz	28,4	«	=	35,5	«
Gleichenberg . . .	27,5	«	=	34,4	«
Kesmark	25,2	«	=	31,5	«
Leutschau	25,6	«	=	32,0	«
Arva-Varalja . . .	26,0	«	=	32,5	«
Schemnitz	25,6	«	=	32,0	«
Krakau	26,8	«	=	33,5	«
Lemberg	27,6	«	=	34,5	«
Biala	26,3	«	=	32,9	«
Ofen	28,0	«	=	35,0	«
Debreczen	32,5	«	=	40,6	«
Szegedin	29,4	«	=	36,7	«
Hermannstadt . . .	27,3	«	=	34,1	«

Da mithin das Maximum der Anfangstemperatur zu 50,6 ⁰ C. gefunden wird (siehe vorstehende Tabelle Valencia), ich ferner gefunden

habe, dass die Temperatur des Petroleums der Lampe — durch das Brennen derselben selbst — in maximo um 9° C. gesteigert wird, so ergibt sich hieraus, dass ein Petroleum, welches bei 59,6, rund 60° C. entflammt, noch nicht mit voller Sicherheit, aber eines, dessen Entflammungspunkt über 60° C. = 48° R. liegt, in Europa überall verwendet werden kann.

Budapest, im März 1882.

Laboratorium des Königl. Thierarznei-Institutes,
Chemische Staats-Versuchsstation.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase.

Von

Dr. O. Knublauch.

Bei einem richtig geleiteten Betriebe einer Gasanstalt darf in dem an die Consumenten abgegebenen Gase kein Schwefelwasserstoff auftreten, da derselbe sehr leicht bis auf die letzten Spuren zu entfernen ist. Bei der Destillation der Kohlen entsteht nun aber auch Schwefelkohlenstoff, welcher nach dem heutigen Reinigungsverfahren zum Theil im Leuchtgase verbleibt, da es an einem wirklich praktischen Mittel für die Absorption oder Zersetzung und Absorption noch fehlt. Kann man auch nicht behaupten, dass der Schwefelkohlenstoffgehalt eines Gases in demselben Verhältniss wie der Schwefelgehalt der vergasten Kohlen schwankt, so bedingt doch sicher ein höherer Schwefelgehalt der Kohlen eine hohe Schwefelkohlenstoffbildung bei sonst gleichen Betriebsverhältnissen; oder richtiger gesagt, je mehr Schwefel aus der Kohle in die Destillationsproducte als Schwefelwasserstoff übergeht, um so schwefelkohlenstoffhaltiger wird das gewonnene reine Gas sein. Später mitzutheilende Versuche werden zeigen, dass der Gesammtschwefelgehalt einer Kohle keinen Anhalt für die Quantität des gebildeten Schwefelwasserstoffes gibt, dass man neben Gesammtschwefel und sogenanntem schädlichem Schwefel (bei der Verbrennung entweichend) noch einen für die »Gasfabrikation schädlichen« Schwefel unterscheiden muss; es ist als solcher der Theil des Schwefels anzusehen, welcher bei der Destillation als Schwefelwasserstoff (von Schwefelkohlenstoff kann man absehen) auftritt.

Der geringe Schwefelgehalt wird nun auf denjenigen Anstalten, welche eine chemische Controle eingeführt haben, häufiger bestimmt,

und ist die hierzu am meisten befolgte Methode die von Valentin, dessen Apparat von Tieftrunk verbessert wurde.

Auch hier im Laboratorium bediente ich mich längere Zeit dieser Methode. Die Mängel derselben fielen mir jedoch immer mehr in's Auge, so dass ich zu Versuchen veranlasst wurde, eine andere Methode auszuarbeiten. Dies gelang nun in befriedigendster Weise, so dass ich jetzt in den Stand gesetzt bin, bei grösster Einfachheit und bedeutender Zeitersparniss gegen die früher befolgte Methode, sehr genaue Resultate zu erzielen. Ich will deshalb nicht unterlassen die neue, durch eine grosse Zahl von Bestimmungen erprobte Methode hier mitzutheilen.

Es sei vorher die Valentin'sche Methode in Kürze angeführt. Diese besteht darin, dass das in einem Zähler gemessene Gas mit dem 8—10fachen Volumen Luft, die ebenfalls durch einen Zähler gemessen wird, über eine Rolle glühenden Platinnetzes (oder Schwammes) geleitet wird. Das Rohr, in welchem diese Verbrennung vorgenommen wird, besteht ebenfalls aus Platin. Dasselbe ist an dem hintern Theile bauchförmig erweitert und wird hier mit gekörntem kohlensaurem Kalium zur Absorption der gebildeten Schwefelsäure gefüllt. Es werden in der Stunde 15—20 *l* Gas verbrannt und sind zum Versuche 40—50 *l* Gas zu verwenden. Aus der salzsauren Lösung des kohlensauren Kaliums, mit viel Wasser verdünnt, wird die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und aus dem Gewicht des Baryumsulfates der Schwefel berechnet.

Die Nachtheile, welche Jedem, der oft nach der Methode gearbeitet hat, auffallen müssen, sind folgende:

1. Der Bauch des Platinrohrs fasst 12—15 *g* kohlensaures Kalium. Aus der Lösung desselben müssen die verhältnissmässig sehr geringen Mengen von Schwefelsäure ausgefällt werden. Nun ist aber bekanntlich bei Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat die Anwesenheit solch grosser Mengen von Salzen sehr störend, da diese dem Niederschlage fest anhaften. Angenommen ein Gas enthielte in 100000 *l* 30 *g* Schwefel und zur Bestimmung seien 50 *l* Gas verwandt, so erhält man circa 0,1 *g* Baryumsulfat, welches in einer Lösung von 12—15 *g* kohlensaurem Kalium (resp. der äquivalenten Menge K Cl) wenn auch in 1 *l* gelöst, vertheilt ist.

2. Die Bestimmung erfordert, abgesehen von den Vorbereitungen, sehr viel Zeit. Bei Anwendung von 50 *l* Gas sind zur Verbrennung bei einer Geschwindigkeit von 15 *l* in der Stunde $3\,^1/_3$ Stunden und bei 20 *l* in der Stunde $2\,^1/_2$ Stunden nöthig. Weniger als 40—50 *l*

Gas anzuwenden würde nicht rathsam sein, da die Analysenfehler (namentlich durch 1. bedingt) zu sehr vergrössert werden.

3. Der Apparat ist complicirt; es sind 2 Zähler und eine Menge Schlauchverbindungen nöthig. Uebrigens sei hier bemerkt, dass nach meiner Erfahrung ein Trocknen der Luft, um ein Zusammenbacken des kohlensauren Kaliums zu verhindern, wie bei der Methode vorgeschrieben, überflüssig ist und den Apparat unnöthig complicirter macht. Es ist dies ja auch klar; denn bei der Verbrennung des Gases entsteht weit mehr Wasser als die Luft mit sich führt, und diese Wasserdämpfe streichen ja auch über das kohlensaure Kalium. Ich glaube vielmehr, dass das Zusammenbacken des kohlensauren Kaliums dann stattfindet, wenn es längere Zeit im Rohre gelassen wird, durch Anziehen von Feuchtigkeit. Wird man das Rohr in diesem Falle auch verschliessen, so mag dies oft nicht vollständig genug oder zu spät geschehen, um die Feuchtigkeit abzuhalten.

4. Der Apparat ist sehr kostspielig. Das Platinrohr allein kostet 150 Mark. Ausserdem sind Platinnetz, 2 Zähler und ein Ofen zum Erhitzen des Rohres nöthig, so dass die Gesammtkosten mit 300 Mark nicht zu hoch angeschlagen sein werden. Da die Löthstellen des Apparates leicht undicht werden, so kann man, im Besitze von nur einem Apparat, leicht in Verlegenheit kommen; auch erhöht dies die Kostspieligkeit noch, sowie der Umstand, dass die Platinrolle mit der Zeit leidet und durch neue ersetzt werden muss.

Die hier zu beschreibende Methode nun beruht ebenfalls auf der Oxydation des Schwefels durch den Sauerstoff der Luft im Contacte mit erhitztem fein vertheiltem Platin zu Schwefelsäure, wobei die in geringer Menge auftretende schweflige Säure berücksichtigt wird. Wie die oben angeführten Mängel beseitigt sind, ist mit wenigen Worten gesagt.

Die Verbrennung geschieht in einem Glasrohr an Stelle des Platinrohres und unter Anwendung von wenig, circa 1 *g* Platin**asbest**. Mit dieser geringen Menge Platin sind in demselben Glasrohr eine grosse Zahl von Bestimmungen auszuführen.*) Das Rohr kann beim Bruch leicht durch ein neues ersetzt werden. Die gebildete Schwefelsäure wird nicht durch grosse Mengen von kohlensaurem Kalium, sondern durch eine höchst verdünnte Lösung von Kalihydrat oder Kaliumcarbonat (ca. 0,1 *g*) absorbirt, so dass man zur Ausfällung der Schwefelsäure eine sehr geeignete Flüssigkeit und geringes Volum erhält, weshalb, da andere

*) Schon über 50 führte ich mit demselben Rohre aus.

Fehlerquellen fast ausgeschlossen, ein geringes Gasvolum verwandt werden kann. Das Abmessen des Gases geschieht nicht durch einen Zähler, sondern genauer in einem kleinen Behälter, dessen bekanntes Volum auf Normal-Druck und -Temperatur reducirt wird.

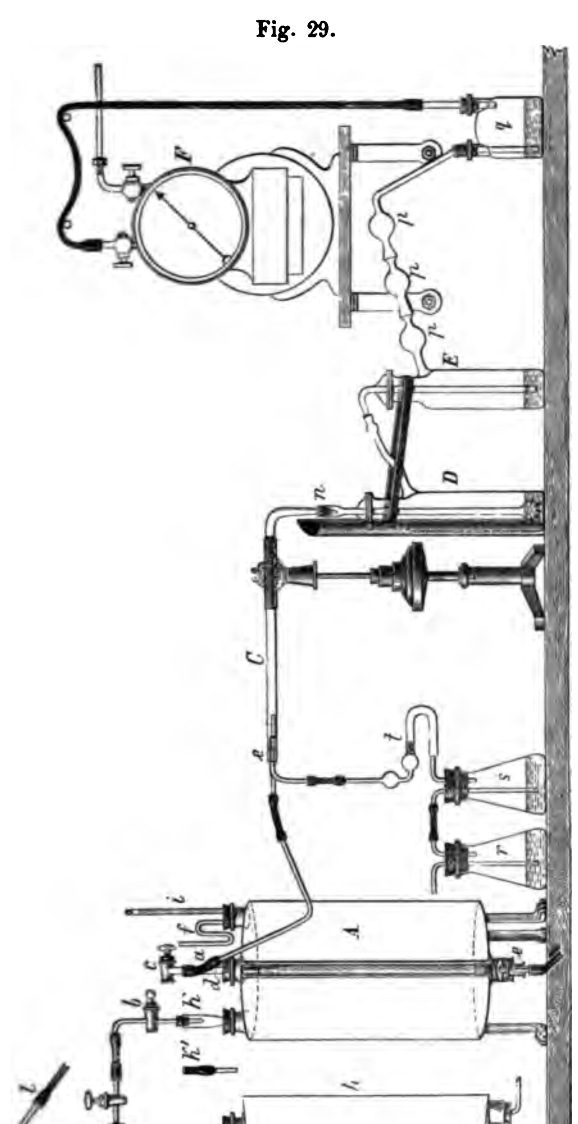
An dem Apparate sind 3 verschiedene Theile zu unterscheiden:

1. Der Behälter zum Abmessen des Gases mit Zufluss etc.
2. Das Verbrennungsrohr von schwer schmelzbarem Glase.
3. Das Absorptionsgefäss.

1. Der Behälter A zum Abmessen des zu verbrennenden Gases ist aus nebenstehender Fig. 29 leicht verständlich. Um denselben mit Gas zu füllen, löst man die Verbindung bei a, füllt denselben durch b mit Wasser, indem durch den geöffneten Hahn c die Luft entweicht. Bei jeder folgenden Bestimmung ist ja der Behälter von der vorhergehenden mit Wasser gefüllt. Ist das Wasser bis zu einer Marke d gestiegen, so wird b geschlossen und durch einen Schlauch bei a das zu untersuchende Gas eingeführt, welches bei geöffnetem Hahn e das Wasser verdrängt. Das kleine mit Quecksilber gefüllte U-Rohr (f) muss bei der Füllung Ueberdruck anzeigen, was durch passende Stellung des Hahnes für Wasserabschluss leicht auszuführen izt. Man ist so gesichert, dass bei etwaiger Undichtigkeit des Behälters keine Luft mit eingesaugt wird. Uebrigens ist der Behälter vor jedem Versuche auf vollständige Dichte zu prüfen. Dies geschieht einfach indem man nach dem Füllen mit Wasser bei Schluss von b und c den Wasserabschluss e öffnet. Nachdem dann eine geringe Menge Wasser abgeflossen ist, darf bei gutem Schluss durchaus kein Wasser mehr abtropfen. Das Volumen des Behälters ist durch Messen des abfliessenden Wassers bestimmt. Damit einerseits das Wasser bis auf den letzten Rest abfliesst und andererseits das beim Versuche eingeschlossene Gas ebenfalls bis auf die letzte Spur entfernt wird, ist dem Behälter die aus dem Querschnitt B ersichtliche Gestalt gegeben. Die vordere Höhe h ist um etwas grösser als die hintere h^1, wodurch die genannten Bedingungen vollständig erfüllt werden. Ohne dass es nöthig wäre, den Behälter auf die eine oder andere Seite zu neigen, kann sich weder Wasser noch Gas beim Füllen resp. Entleeren ansammeln, einsacken. Uebrigens beabsichtige ich diesen Behälter durch einen solchen von Glas zu ersetzen, dessen Einrichtung man auf verschiedene Art treffen könnte, weshalb hier nähere Angaben überflüssig.*) Die Behälter von Blech haben den Nachtheil, dass die Gummistopfen mit der Zeit schlecht schliessen

*) Jetzt von Herrn Fr. Müller in Bonn in Glas gefertigt.

Fig. 29.



und dass dieselben überhaupt leicht undicht werden. Man könnte geschliffene Metallhähne einsetzen, aber auch das hat Schattenseiten, namentlich ist es wünschenswerth, dass das Rohr c, d von Glas ist, um das Ende der Wasserfüllung erkennen zu können, denn fliesst das Wasser zu weit und gelangt in das Verbrennungsrohr, so ist dieses jedesmal verloren und erfordert neue Füllung des Rohres etc.

Ist der Behälter mit Gas unter Druck gefüllt, so lässt man die letzten Reste von Wasser zusammenfliessen, nachdem c geschlossen ist, stellt durch wiederholtes rasches Oeffnen des Wasserabflusses e Atmosphärendruck her, was an dem U-Rohr f zu erkennen ist, und verbindet bei a mit dem Verbrennungsrohre. Zur Verbindung ist zweckmässig ein Glasrohr, welches nur kurze

Stücke Schlauch trägt, zu verwenden. Die Temperatur wird nun am Thermometer i abgelesen, der Barrometerstand notirt, und man hat genau das zum Versuche angewandte Gasvolum mit Wasserdampf gesättigt.

Bei der Verbrennung handelt es sich nun darum, das Gas mit einer bestimmten Geschwindigkeit und gleichmässig austreten zu lassen und mit einem bestimmten Volumen Luft zur Verbrennung zu bringen. Es geschieht dies leicht und mit jeder beliebigen Geschwindigkeit, wenn man den Querschnitt des Wasserzuflusses b nach Bedürfniss wählt und wenn der Wasserdruck constant gehalten wird. Hat der Hahn b nicht zufällig den gewünschten Zufluss (sondern einen grösseren), so wird bei k ein ausgezogenes Glasröhrchen k^1 eingesetzt, dem durch Versuche mittelst Ausziehens und Umschmelzens leicht annähernd die richtige Weite gegeben werden kann. Den constanten Druck erzielt man dadurch, dass aus der Wasserleitung durch l ein mehr als nöthiges Wasserquantum austritt. Der Ueberschuss fliesst durch m ab und man hat so constantes Niveau. Zweckmässig beträgt der Wasserzufluss d. h. die Geschwindigkeit des zu verbrennenden Gasstromes nicht viel mehr als 20 *l* pro Stunde.

2. Das Verbrennungsrohr C wird aus einem schwer schmelzbaren Glasrohr von 9—10 *mm* lichter Weite gefertigt. Die Länge des Rohres betrage circa 30 *cm* bis zum Schnabel, die Länge des Schnabels circa 8 *cm* bei einem äusseren Durchmesser von 6 *mm*. Ziemlich weit zum Schnabel hin bringt man etwa 1 *g* Platinasbest in das Rohr, welcher eine lockere Schicht bilden muss, damit der Gasstrom leicht durchgesaugt wird. Der Platinasbest muss gut ausgewaschen sein, so dass derselbe von Alkalien vollständig befreit ist, und ist vor dem Einfüllen auszuglühen. Am sichersten wird man vor dem ersten Versuche mit neuem Platinasbest etwas Gas in dem Rohre, ganz wie bei dem Versuche vorgeschrieben, verbrennen. An der Stelle, wo der Asbest erhitzt werden soll, umgibt man das Rohr zum Schutze für die Flamme mit einem Stück Drahtnetz. Bei n sitzt das Rohr mittelst eines guten Korkes, der einem Gummistopfen vorzuziehen, in dem Absorptionsgefäss D. Da während der Verbrennung in dem Apparat stets gesaugt wird, so kann bei nicht vollständig sicherem Schluss höchstens etwas Luft eintreten, aber kein Verlust stattfinden. Bei der geringen Weite des Rohres lässt sich für Gas- und Luftzuleitung nicht gut ein doppelt durchbohrter Kork

anbringen, man verwendet zweckmässiger ein Zuleitungsrohr mit einem Ansatz.

3. Der Absorptionsapparat besteht aus den beiden Cylindern D und E, die durch Glasschliffe verbunden sind und zweckmässig in zwei Vertiefungen auf einem Klotze ruhen. Durch einen Gummiring kann man dieselben zusammen halten. Beide Zuleitungsröhren sind in die Absorptionsgefässe eingeschliffen, so dass die Verbrennungsgase nur mit Glas in Berührung kommen. Das Zuleitungsrohr ist unten zu einer Kugel ausgeblasen, welche mit Löchern versehen ist, so dass die passirenden Gase zur sicheren Absorption möglichst vertheilt werden. Die Kugeln p sind ebenfalls durch Schliffe verbunden. Hierin werden noch die mitgerissenen Wasserdämpfe zum Theil condensirt. Das Gefäss q ist nur der Sicherheit wegen angebracht. Hier darf keine Schwefelsäure oder schweflige Säure nach dem Versuche nachzuweisen sein. Von hier gelangen die Gase zum Zähler F, um gemessen zu werden, und werden durch eine Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Die Angabe des Zählers bezieht sich streng genommen auf die Verbrennungsgase, man kann jedoch diese hier dem angesaugten Luftvolumen gleich setzen. $^4/_5$ der Luft bleibt ja als Stickstoff unverändert und von dem $^1/_5$ Sauerstoff bleibt wiederum der Theil, welcher zur Kohlensäurebildung bei der Verbrennung dient, gleich, da 1 Vol. O auch 1 Vol. Kohlensäure gibt; nur der Theil, welcher mit dem Wasserstoff (abgesehen vom Schwefel) Wasser bildet, verschwindet, indem sich der Wasserdampf condensirt. Somit zeigt der Zähler die angewandte Luftmenge etwas zu niedrig an — um einen Bruchtheil des $^1/_5$ Sauerstoffgehaltes. Jedoch werden die Gase von etwas höherer Temperatur sein als die angesaugte Luft und aus dem Grunde mehr betragen. Die zur Verbrennung dienende Luft wird zur Entfernung von etwa in der Luft vorhandenem Schwefelwasserstoff durch ein Gefäss r mit Kalilauge geleitet und passirt dann noch in s Wasser und das Rohr t mit etwas Watte.

Ausführung. Die Absorptionsgefässe werden zunächst mit einer sehr verdünnten Lösung von schwefelsäurefreiem kohlensaurem Kalium beschickt. Um nicht einen unnöthig grossen Ueberschuss von Kaliumcarbonat zu verwenden, da ein solcher für die Ausfällung der Schwefelsäure störend sein würde, berechne man die für die Bindung nöthige theoretische Menge Kaliumcarbonat nach dem annähernd bekannten Schwefelgehalt des Gases und verwende davon entsprechend mehr.

$1\,S = 1\,H_2SO_4 = 1\,K_2CO_3$ das ist 32:138,4 oder 1 Theil Schwefel erfordert 4,3 Theile Kaliumcarbonat. Enthält z. B. ein Gas 40 *g* Schwefel pro 100000 *l*, so ist bei Anwendung von 20 *l* Gas zum Versuche die zur Bindung der entstandenen Schwefelsäure nöthige Menge Kaliumcarbonat theoretisch $\frac{20 \,.\, 40 \,.\, 4{,}3}{100000} = 0{,}0344\,g$. Man verwende deshalb zweckmässig von einer Lösung von 10 *g* Kaliumcarbonat in 1 *l* Wasser 10 *cc*, entsprechend 0,1 *g* Kaliumcarbonat. Dies würde $^1/_{100}$ bis $^1/_{150}$ von der Menge sein, welche bei der Valentin'schen Methode angewendet wird (10—15 *g*). 0,1 *g* Kaliumcarbonat reicht bei n l zur Verbrennung kommenden Gases aus für einen Schwefelgehalt von $\frac{n \,.\, 4{,}3 \,.\, x}{100000} = 0{,}1$; bei 20 *l* somit für 116,3 *g*. Von dieser verdünnten Lösung kann man natürlich auch einen grösseren Ueberschuss anwenden, da auf den Baryumsulfatniederschlag ohne Einfluss. Die Lösung wird zum grössten Theil in D, weniger in E gegeben und bis zur passenden Eintauchung der Zuleitungsröhren verdünnt. q wird ebenfalls mit etwas Kaliumcarbonatlösung und der nöthigen Menge Wasser beschickt.

Der Behälter A sei in der oben angegebenen Weise mit dem Gase gefüllt, Temperatur und Barometerstand notirt, so hat man zunächst vor Oeffnen der Gaszuführung a den richtigen Luftstrom mittelst der Wasserstrahlpumpe einzustellen, wenigstens annähernd. Sobald die Verbrennung begonnen, regulirt man genau, da jetzt die Druckverhältnisse etwas andere. Es sei noch bemerkt, dass sich bei den Versuchen herausstellt, dass die 8—10 fache Menge Luft zur vollständigen Verbrennung viel zu hoch ist — wenigstens bei dem Kölner Gase und man kann wohl sagen bei Gas aus westfälischen Kohlen im Allgemeinen. — Ist ein Gas besonders reich an Aethylen, Benzindämpfen und enthält viel Methylwasserstoff, so ist natürlich auch mehr Luft nöthig. Im Allgemeinen wird die Menge der zur Verbrennung nöthigen Luft mit der Leuchtkraft steigen, falls nicht im Verhältniss des Wasserstoffs zum Methylwasserstoff besondere Schwankungen auftreten. Es ist bei einer solchen Bestimmung von Wichtigkeit möglichst wenig Luft im Ueberschuss anzuwenden. Abgesehen von geringerer Abkühlung durchstreichen die Verbrennungsproducte die Absorptionsflüssigkeit langsamer, die Absorption wird sicherer oder was dasselbe und gerade vortheilhaft, man kann die Verbrennung rascher leiten. Verwendet man

auf 1 Volum Gas 5 Volumina Luft, so ist der Versuch in der halben Zeit ausgeführt als bei dem 10fachen Volumen Luft, ohne dass die Vollständigkeit der Absorption beeinträchtigt wird. Kennt man annähernd die mittlere Zusammensetzung des zu untersuchenden Gases, so berechnet man zweckmässig die zur Verbrennung nöthige Luftmenge. Für das Gas der Kölner Anstalt berechnet sich dieselbe z. B. nach folgender Zusammensetzung annähernd.

	Vol.-Proc.			
Wasserstoff	55,00	Sauerstoff-Vol.	$\frac{55}{2}$	= 27,50 Vol.
Methylwasserstoff	36,00	zur Verbrennung nöthig.	36 . 2	= 72,00 «
Kohlenoxyd	5,40		$\frac{5,4}{2}$	= 2,70 «
Kohlensäure	0,87		0	= 0,00 «
Aethylen	1,19		1,19 . 3	= 3,57 «
Benzindampf	1,54		1,54 . 7,5	= 11,55 «
	100 Gas gebraucht			117,320 × 5 = 587 Vol. Luft.

Versuche mit verschiedenen Mengen Luft bei diesem Gase haben nun gezeigt, dass diese Menge (5,9 × Gas) mehr als genügend ist, am Zähler während der Verbrennung hinten eingestellt. Kleine Schwankungen in der Zusammensetzung bedingen ziemlich bedeutende Unterschiede in dem anzuwendenden Luftvolum. Das Volum der zur Verbrennung nöthigen Luft steht bei den Gasen und Dämpfen im Verhältniss:

$$H : \mathrm{CO} : \mathrm{CH_4} : \mathrm{C_2H_4} : \mathrm{C_6H_6}$$
$$1 : 1 : 4 : 6 : 15$$

Namentlich die Schwankungen von Wasserstoff- und Grubengas-Gehalt werden sich hier sehr bemerkbar machen, da die andern Verbindungen in geringer Menge auftreten. Ist die annähernde Zusammensetzung des Gases nicht bekannt, so verwende man einen grossen Luftüberschuss zum ersten Versuche — die 5—6 fache Menge wird fast ohne Ausnahme genügen —. Je mehr Luft bei der Verbrennung zur Verwendung kommt, um so langsamer verbrenne man.

Ist bei der Verbrennung ein ungenügendes Luftvolum verwendet, so wird sich dies daran zeigen, dass mehr schweflige Säure gebildet ist, die bei richtig geleiteten Versuchen in sehr geringer Menge vorhanden ist. Auch ist in dem Falle (bei Luftmangel) meist in dem Sicherheitsgefäss q schweflige Säure oder Schwefelsäure nachzuweisen

und ein solcher Versuch dann zu verwerfen. Bei späteren Versuchen wird man unter Berücksichtigung des Gesagten die richtige Menge Luft leicht treffen. Da die Verbrennung ja in so kurzer Zeit auszuführen ist, so gönne man sich zu dem ersten Versuche lieber stets $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde länger und verwende einen grösseren Luftüberschuss.

Während man den Luftstrom so auf ein passendes Maass annähernd einstellt, erhitzt man mittelst eines Bunsen'schen Brenners, anfangs gelinde, nach und nach stärker und öffnet den Wasserzufluss des Behälters b und den Hahn a für Gasaustritt. Sobald das Gas den erhitzten Platinasbest erreicht entzündet es sich und die Verbrennung schreitet fort indem sich der Asbest nach hinten mehr erwärmt, und so findet die Verbrennung schliesslich da statt, wo das Gasgemisch zuerst auf den Asbest trifft, wenn diese Stelle auch weit von der durch den Brenner erhitzten Stelle entfernt ist. Die Verbrennung schreitet so, einmal eingeleitet, auch bei Entfernung des Brenners, ruhig fort. Ich ziehe jedoch vor, während des Versuches in der Nähe des Schnabels unter dem Asbest die Flamme stehen zu lassen. Der Flamme gebe man eine sehr mässige Hitze, das Rohr ist nicht unnöthig mitzunehmen. Man stellt den Luftstrom ein und controlirt denselben während des Versuches von Zeit zu Zeit. Während der Verbrennung ist darauf zu achten, dass dem Gefäss m stets ein Ueberschuss von Wasser zugeführt wird, um gleichen Druck und somit gleichen Gasconsum zu behalten. Vor Allem ist darauf zu achten, dass sich nicht etwa das Gefäss entleere aus Mangel an dem nöthigen Wasserzufluss. Es würde schliesslich in diesem Falle Luft angesaugt werden und bald das zur Explosion geeignete Gasgemisch sich in A befinden. Tritt das Wasser in das Rohr bis d, so drückt man rasch den Schlauch bei a zu, schliesst c und b und löst bei a die Glasrohrverbindung. In dem Augenblick findet nochmals ein momentanes Erglühen des Asbestes statt indem das Gas aus der Verbindung von a bis c ausgespült wird. Nachdem noch einige Secunden Luft durchgesaugt ist, wird der Versuch abgebrochen, was bei meinen Versuchen bei Anwendung von 19,544 *l* gewöhnlich in 50—55 Minuten der Fall ist.

Bei der Verbrennung wird der Schnabel des Rohres so heiss, dass sowohl Wasser als gebildete Schwefelsäure dampfförmig vollständig in D gelangen. Auch die Flüssigkeit in D erwärmt sich mehr oder weniger stark. Zum Schutze von D, namentlich des oberen Theiles, wird zweckmässig ein Schirm oder Drahtnetz vorgelegt. Auch ist dieser

Schutz für den Kork n zweckmässig, da derselbe zu stark erhitzt, leicht beim Herausnehmen des Rohres bricht und durch einen neuen ersetzt werden muss, was unnöthiger Zeitverlust.

Die Gesammtabsorptionsflüssigkeit aus D und E wird in ein Kölbchen gespült und Cylinder sowie Kugeln ausgewaschen. Bevor nun aber die Fällung der Schwefelsäure vorgenommen wird, muss etwa vorhandene schweflige Säure oxydirt werden. Es kann dies auf verschiedene Weise geschehen. Da es angenehm ist, ungefähr die Menge der gebildeten schwefligen Säure zu kennen, so bediene ich mich der Chamäleonlösung, von welcher man ja wohl stets annähernd $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ normale zur Hand hat. Ist ein Ueberschuss der Chamäleonlösung in der Kälte zugesetzt, so erhitzt man zum Sieden, säuert mit verdünnter (schwefelsäurefreier) Salzsäure an und setzt zweckmässig einige Tropfen Oxalsäurelösung zu bis die Flüssigkeit wieder klar und farblos geworden ist. Der Sicherheit wegen filtrire man, wasche Kölbchen und Filter aus und fälle mit Chlorbaryumlösung. Ich filtrire stets, auch wenn die Flüssigkeit klar erscheint. Es ist eine geringe Mühe und das kleinste Theilchen etwa mitgerissenen Asbestes gibt zu Fehlern Anlass. Die Flüssigkeit in q wird ebenfalls oxydirt etc. und, jedoch ohne zu filtriren, wenn klar, mit Chlorbaryum versetzt. Nur dann, wenn sich in dieser Probe, welche man in ein kleines Bechergläschen gegeben hat, kein Niederschlag gebildet hat, wenn das Baryumsulfat abfiltrirt werden soll, kann der Versuch als richtig betrachtet werden.

Es wird bei dem Process stets eine geringe Menge von schwefliger Säure gebildet, dieselbe ist jedoch bei richtiger Leitung des Versuches sehr gering. Man verwende einen guten Platinasbest,*) stelle vor Beginn des Versuches die Luftmenge auf mehr als während des Versuches beabsichtigt ist und regulire nachher. Es ist noch besonders darauf zu achten, dass die Wasserstrahlpumpe gut und regelmässig functionire und dass nicht hier und da stossweise der Durchgang des Gasgemenges erfolgt, da sonst leicht Bildung von viel schwefliger Säure stattfindet und diese nicht vollkommen in D und E absorbirt wird. Für die Genauigkeit des Versuches ist es gleichgültig ob wenig oder mehr schweflige Säure gebildet wird, wenn dieselbe nur in D und E vollkommen absorbirt wird. Gibt man sich die geringe Mühe, den Inhalt von D und E gesondert zu oxydiren und zu fällen, so wird man finden, dass in fast allen Fällen schon in D vollständige Absorption stattfindet und dass in

*) Winkler, Industrie-Gase p. 258.

E sich kein Baryumsulfat bildet. Verfährt man stets in dieser Weise, so hat man dann nur D abzufiltriren, falls E klar bleibt.

Um festzustellen, ob etwa bei einem grossen Luftvolumen die Bildung von schwefliger Säure zu vermindern sei oder ob die Art und der Grad der Erhitzung darauf von Einfluss, wurde das Rohr mit einer langen Schicht Asbest gefüllt und in einen kleinen Verbrennungsofen gelegt, so dass 6 Brenner sich unter dem Asbest befanden. So wurde zunächst nur die Flamme in der Nähe des Schnabels benutzt und in verschiedenen Mengen Luft verwendet und zwar Gas : Luft in wechselndem Verhältniss von rund 1 : 3,5, 1 : 4,6 bis 1 : 6,9. Im ersten Falle war die Luftmenge zu gering, es wurde sehr viel schweflige Säure gebildet, jedoch gelangte nach q keine schweflige Säure, so dass der Schwefel nach dem Oxydiren der schwefligen Säure quantitativ gewonnen wurde. In den andern Fällen von 1 : 4,6 und 1 : 6,9 wurde ungefähr die gleiche Menge schweflige Säure gebildet.

Ferner wurden bei einem Versuche alle 6 Flammen angezündet (Luft 1 : 5,2) und ebenfalls ungefähr dieselbe Menge schweflige Säure gebildet. Endlich wurde bei einem Versuche durch eine Flamme in der Nähe des Schnabels die Verbrennung nur eingeleitet und dann auch diese gelöscht, so dass die Verbrennung ohne äussere Zuführung von Hitze vollzogen wurde. Auch dies war für die Bildung von schwefliger Säure von keinem Einfluss.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass

1. bei genügender Luftmenge (etwa 1 : 5) die Bildung von schwefliger Säure stets in geringer Menge stattfindet;
2. ein Luftüberschuss die Bildung nicht verhütet;
3. die Temperatur für die Bildung der schwefligen Säure ohne Einfluss ist (soweit hier die Höhe der Temperatur in Betracht kommt).

Wie aus dem Versuche bei Anwendung der nur 3,5 fachen Menge Luft hervorgeht, wurde selbst da bei Mangel an der theoretischen Menge Luft alle schweflige Säure absorbirt, so dass q davon frei blieb. Es folgt daraus, dass man in der anzuwendenden Luftmenge gar nicht zu ängstlich zu sein braucht. Wenn auch, wie oben gesagt, der Versuch ohne äussere Erhitzung nach dem Einleiten ausgeführt werden kann, so ist es doch zweckmässig in der Nähe des Schnabels eine Flamme klein brennen zu lassen, um den Schnabel so heiss zu halten, dass sich keine Tropfen condensiren können.

Zum Fällen der wie oben schliesslich durch Filtriren vorbereiteten Lösung bediene ich mich einer Chlorbaryumlösung von bestimmtem Gehalt, um grossen Ueberschuss zu vermeiden.

1 S = 1 $H_2 SO_4$ erfordert 1 $BaCl_2$ + 2 aq. das ist 32:244 = rund 1:8. Ich verwende eine Lösung, welche im Liter 7 *g* $BaCl_2$ + 2 aq. enthält. Bei Anwendung von 20 *l* Gas sind 10 *cc* dieser Lösung = 0,07 *g* $BaCl_2$ + 2 aq. genügend bei einem Schwefelgehalt von $\frac{0{,}07 \cdot 100000}{8 \cdot 20}$ = 43,75 *g*. Man verwende je nach Bedürfniss annähernd 10 oder 15 *cc* und mehr dieser Lösung. Die Flüssigkeit, aus welcher die Schwefelsäure ausgefällt wird, beträgt nach dem Filtriren und Auswaschen circa 200 *cc*. Dieselbe ist neben der Annehmlichkeit des geringen Volumens auch sonst sehr geeignet zum Fällen mit Chlorbaryum. Sie enthält nur die 0,1 *g* kohlensaurem Kalium oder wenig mehr äquivalente Menge Chlorkalium und den geringen Ueberschuss des Fällungsmittels, von der geringen Menge des Oxydationsmittels abgesehen. Die Flüssigkeit enthält, pro 100000 Theile berechnet, 80—100 Theile feste Salze, ist somit einem Brunnenwasser zu vergleichen in Bezug auf die Menge der Salze (Rückstand). Beim Abfiltriren des Baryumsulfats beachte man, dass das Filter von geringer Grösse, ich benutze solche mit einem Radius von 3,55 *cm* (hier 1 *mg* Asche enthaltend). Beim Auswaschen spritze man die ganze Menge Niederschlag gut in die Spitze des Filters.

Welche Genauigkeit kann man nun von einer guten Methode der Schwefelbestimmung im Leuchtgase verlangen bei der so geringen Menge Schwefel? Diese Frage legte ich mir vor, als mir anfangs die unten mitgetheilten Resultate der Beleganalysen nicht genau genug zu sein schienen. Für den Betrieb drückt man den Schwefelgehalt gewöhnlich aus in Grammen für 100000 *l*. 2—3 *g* Differenz und mehr sind hier ohne Bedeutung, d. h. man wird deshalb Nichts im Betriebe ändern. Dass bei einer wissenschaftlich genauen Analyse die Resultate nicht genauer ausfallen können, wird folgende Betrachtung zeigen. Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs bei der Elementaranalyse ist bekanntlich äusserst scharf.

1. Man verbrenne nun 0,2 *g* $C_6 H_6$, so erhält man

0,6769 *g* CO_2 (92,3 % C.)
und 0,1391 *g* H_2O (7,7 % H.)

In diesem Falle entspricht

$$0{,}001\,g\ CO_2 = 0{,}16\ \%\ C$$
$$0{,}001\,g\ H_2O = 0{,}06\ \%\ H.$$

2. 0,2 g $(C_2H_5)_2S$ mit 35,55 % S gibt
   0,5105 g $BaSO_4$;
   0,001 g $BaSO_4$ entspricht dann 0,07 % S.

3. Beim Verbrennen von 20 l Gas mit 35 g S pro 100000 l werden circa 0,05 g $BaSO_4$ gewonnen.
   0,001 g $BaSO_4$ entspricht 0,7 g S pro 100000 l Gas.

Bei der Elementaranalyse ist nun 0,2—0,3 % Differenz zulässig.

0,27 % C werden in 1. durch rund 0,002 g CO_2 und in 2. werden 0,3 % S durch 0,004 g $BaSO_4$ bedingt. 0,002 g $BaSO_4$ entsprechen aber bei der Berechnung auf 100000 l 1,4 und 0,004 g 2,8 Gramm S. Mit anderen Worten bezieht man den Schwefel nicht auf 100000 l sondern auf 10000 l, so sind die auftretenden Differenzen erst mit den Differenzen einer Elementaranalyse, in Procenten ausgedrückt, zu vergleichen und somit sind die Resultate von Schwefelbestimmungen im Gase genau zu nennen, wenn dieselben in Grammen auf **10000** l bezogen um 0,2—0,3 g differiren. Eine grössere Genauigkeit wird selten gewünscht werden. Sollte es der Fall sein, so fülle man den Behälter zum zweiten Male und absorbire mit derselben Flüssigkeit, die Differenz würde dann nur halb so gross werden.

Eine Zahl von Beleganalysen ist in Folgendem aufgeführt. Die mit demselben Datum bezeichneten Analysen sind in denselben Gasproben ausgeführt. Um sicher dieselben Proben zu den Versuchen unter der Hand zu haben, wurde ein kleiner Behälter von circa 120 l gefüllt und daraus die an einem Tage ausgeführten Proben entnommen. Der Versuch d. h. die Verbrennung, dauerte 50 Minuten bis $^5/_4$ Stunde und es wurden bis zu 5 Versuche an einem Tage ausgeführt.

Volum des Behälters in Litern	Gas in Litern pro Stunde	Dauer der Verbrennung in Stunden und Minuten	Luft in Litern pro Stunde	Volum des Gases : Volum der Luft	Temperatur in ° C.	Barometerstand in Millimetern	$BaSO_4$ in Grammen	Gramme Schwefel auf 10000 l	Schwefelkohlenstoffdampf Volumprocente	Schwefelkohlenstoffdampf pro 100000 Volumina	Datum der Probe	Datum der Untersuchung
19,544	15,4	1.16	86	1:5,6	21,3	758,1	0,0454	3,534	0,01237	12,37	13/9.80	14/9.80
„	15,5	1.15,5	87	1:5,6	20,1	758,1	0,0480	3,714	0,01300	13,00	„	„
„	15,6	1.15	76	1:4,9	21,0	755,0	0,0489	3,816	0,01336	13,36	„	„
							Mittel	3,688	0,01291	12,91		
„	14,7	1.20	77	1:5,3	20,3	747,8	0,0423	3,322	0,01163	11,63	14/9.80	15/9.80
„	15,2	1.17	76	1:5,0	20,2	747,1	0,0399	3,135	0,01097	10,97	„	„
							Mittel	3,229	0,01130	11,30		
„	14,5	1.21	85	1:5,9	19,5	750,2	0,0433	3,377	0,01182	11,82	15/9.80	16/9.80
„	15,0	1.18	86	1:5,7	19,5	750,2	0,0442	3,447	0,01206	12,06	„	„
							Mittel	3,412	0,01194	11,94		
„	15,6	1.15	82	1:5,2	18,5	752,1	0,0450	3,483	0,01219	12,19	16/9.80	17/9.80
„	20,6	0.57	94	1:4,6	19,4	752,1	0,0417	3,242	0,01135	11,35	„	„
„	21,3	0.55	100	1:4,7	19,2	753,5	0,0432	3,349	0,01172	11,72	„	„
„	20,9	0.56	109	1:5,2	19,2	754,4	0,0429	3,322	0,01162	11,62	„	„
							Mittel	3,349	0,01172	11,72		
„	21,3	0.55	112	1:5,3	18,8	758,5	0,0486	3,752	0,01313	13,13	17/9.80	18/9.80
„	23,0	0.51	119	1:5,2	19,7	758,5	0,0502	3,875	0,01356	13,56	„	„
„	22 6	0.52	97	1:4,3	20,0	758,5	0,0490	3,787	0,01326	13,26	„	„
„	22,8	0.51,5	137	1:6,0	19,8	758,2	0,0512	3,955	0,01384	13,84	„	„
„	23,0	0.51	135	1:3,9	19,8	758,2	0,0514	3,971	0,01390	13,90	„	„
							Mittel	3,868	0,01354	13,54		
„	21,9	0.53,5	110	1:5,0	13,9	760,1	0,0466	3,493	0,01223	12,23	21/9.80	22/9.80
„	22,6	0.52	105	1:4,7	15,8	760,1	0,0446	3,372	0,01180	11,80	„	„
„	22,3	0.52,5	109	1:4,9	16,3	760,1	0,0446	3,380	0,01183	11,83	„	„
„	22,8	0.51,5	104	1:4,6	16,6	759,6	0,0454	3,448	0,01207	12,07	„	„
„	21,7	0.54	109	1:5,0	17,0	759,2	0,0456	3,471	0,01215	12,15	„	„
							Mittel	3,433	0,01202	12,02		

Zieht man vor, den Schwefelgehalt in Grammen pro 100000 *l* auszudrücken, so sind die im Vorstehenden aufgeführten Resultate für 10000 *l*

mit 10 zu multipliciren. Zweckmässig könnte man auch den Schwefelgehalt sich vollständig als Schwefelkohlenstoffdampf denken und für den Betrieb in Volumtheilen pro 100000 Volumtheile ausdrücken, ähnlich wie man bei Wasseranalysen meist die Bestandtheile pro 100000 Theile ausdrückt. Wie weiter unten gezeigt werden wird, ist der Gehalt an Schwefel pro 100000 *l* mit 0,00035 zu multipliciren, um die Volumprocente des Gases an Schwefelkohlenstoffdampf oder mit 0,35, um die Volumtheile Schwefelkohlenstoffdampf in 100000 Volumtheilen zu erhalten. Ein Gas, welches 35 *g* Schwefel pro 100000 *l* enthält, hat dann 35 × 0,00035 = 0,01225 Volumprocent Schwefelkohlenstoffdampf oder 12,25 Volumina pro 100000 Volumina.

Nach den aufgeführten Analysen ist der Schwefelgehalt von 30—40 *g* pro 100000 *l* für den Schwefelgehalt der vergasten Kohlen ein geringer. Auf den Gasanstalten, wo nicht mit Kalk sondern mit Eisenoxydhydrat gereinigt wird, muss der Schwefelgehalt um so geringer sein, je vollkommener Condensation und Waschen des Gases. Wie sich der Schwefelgehalt des Gases zu dem Schwefelgehalt der Kohle und zu dem bei der Destillation auftretenden Schwefelwasserstoff des Rohgases verhält, zeigt folgende Berechnung.

Der Gesammtschwefelgehalt der damals hier vergasten Kohlen beträgt im Mittel 1,35 %. Es seien aus 1000 *kg* Kohlen 300 *cbm* Gas erhalten, so enthalten die für 100 *cbm* Gas nöthigen Kohlen $\frac{13,5}{3} = 4,5\,kg = 4500\,g$ Schwefel.

Vorläufig sei hier mitgetheilt, dass bei Versuchen im Kleinen die benutzten Kohlen im Mittel 0,39 % Schwefelwasserstoff bei der trockenen Destillation ergaben, pro 100 *cbm* Gas somit $\frac{3,9}{3} = 1,3\,kg = 1300\,g$ Schwefelwasserstoff, entsprechend 1224 *g* Schwefel.

Bei einem Schwefelgehalt des Gases von 36 *g* pro 100 *cbm* würde dies sein $\frac{36}{4500} \cdot 100 = 0,80\,\%$ vom Schwefelgehalt der Kohlen und 27,8 % des Schwefelgehalts der Kohle würden Schwefelwasserstoff bilden, während der Schwefelgehalt des reinen Gases $\frac{36}{1224} \cdot 100 = 2,94\,\%$ von dem Schwefelgehalt des Rohgases betrüge.

Die Rechnung gestaltet sich bei der hier beschriebenen Methode sehr einfach. Da man ja stets dasselbe Volum Gas anwendet und verschiedene andere Zahlen constant bleiben, so zieht man zweckmässig

die Formel zusammen, namentlich wenn man, wie hier zweckmässig, mit Logarithmen rechnet.

Bezeichnet V^1 das auf Normaltemperatur und -Barometerstand bezogene Volum des trockenen Gases und S den aus dem Baryumsulfat gefundenen Schwefel, so ist der Schwefelgehalt in 10000 *l* corrigirten Gasvolums:

$$V^1 : S = 10000 : x$$

$$x = \frac{10000 . S}{V^1}$$

S wird gefunden durch Multiplication des $BaSO_4$ mit 0,1373

$$x \text{ somit } \frac{Ba\,SO_4 . 1373}{V^1}$$

$$V^1 \text{ ist } \frac{V\,(B-f)}{760\,(1 + 0{,}003665 . t)}$$

$$x \text{ somit } \frac{Ba\,SO_4 . 1373 . 760\,(1 + 0{,}003665\,t)}{V . (B-f)}$$

$$\text{oder} \quad \left.\begin{array}{l} \lg Ba\,SO_4 \\ + \lg 1373 \\ + \lg 760 \\ + \lg (1 + 0{,}003665\,t) \end{array}\right\} - \left\{\begin{array}{l} \lg V \\ + \lg (B-f) \end{array}\right.$$

Da nun lg 1373 und lg 760 einerseits und lg V andererseits immer dieselben bleiben, so subtrahire man letztere von der Summe der beiden ersten; diese Grösse sei C.

Es ist dann

$$(\lg 1373 + \lg 760) - V = \left.\begin{array}{l} C \\ + \lg Ba\,SO_4 \\ + \lg (1 + 0{,}003665 . t) \end{array}\right\} - \lg (B-f)$$

Die Werthe für f, sowie die Logarithmen für (1 + 0,003665 . t) finden sich z. B. in den Tabellen in Bunsen's gasometrischen Methoden. Man hat somit für die ganze Berechnung nur zwei Logarithmen aufzuschlagen, um in einigen Minuten unter Berücksichtigung sämmtlicher Correctionen das Resultat zu erhalten.

Will man den Gehalt eines Gases an Schwefel in Schwefelkohlenstoffdampf ausdrücken, so multiplicirt man die Gramme Schwefel pro 100000 *l* mit 0,00035, um Volumprocente Schwefelkohlenstoffdampf zu erhalten. Denn $2\,S = 1\,CS_2 = 64 : 76 = 1 : 1{,}1875$. 1 *l* Schwefelkohlenstoffdampf = 3,41 *g* bei n *g* $S = \frac{n . 1{,}1875}{3{,}41} \cdot \frac{1}{1000} = n . 0{,}00035$.

35 *g* Schwefel pro 100000 *l* Gas entsprechen dann 35 . 0,00035 = 0,01225 Volumprocenten = 12,25 Liter Schwefelkohlenstoffdampf in 100000 *l* Gas.

Wollte man den Schwefelgehalt des Gases auf schweflige Säure beziehen und in Volumprocenten solcher ausdrücken, so hätte man bei n *g* Schwefel pro 100000 *l* Gas

$\frac{n.2}{2,864} \cdot \frac{1}{1000}$ = n . 0,000698 rund n . 0,0007 Volumproc. (1 S = SO_2 32 = 64 = 1 : 2; 1 *l* SO_2 = 2,864 *g*) und n . 0,7 = Volumen SO_2 in 100000 Volumen. Das wäre somit das Doppelte als auf Volumina Schwefelkohlenstoff bezogen. Bei 35 *g* Schwefel pro 100000 *l* = 35 . 0,7 = 24,5 Volumina schweflige Säure oder 0,025 Volumprocent.

Denkt man sich bei der Verbrennung des Schwefels im Gase nur schweflige Säure gebildet und ferner nur die zur Verbrennung theoretisch nöthige Menge Luft, circa das 6 fache vom Volum des Gases, so würde der Gehalt von n *g* S $\frac{n.0,0007}{7}$, bei 35 *g* Schwefel pro 100000 *l* Gas z. B. 0,0035 Volumprocent schweflige Säure in diesen Verbrennungsgasen entsprechen. Diese nun aber würden aus Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf bestehen, da die theoretische Menge Luft angenommen. Berücksichtigt man wie durch Mischen dieser Verbrennungsluft mit der der Umgebung, wie ferner diese fortwährend von Aussen auch in geschlossenen Räumen durch andere Luft ersetzt wird etc., so ergibt sich, in welch ungeheurer Verdünnung die schweflige Säure vorhanden sein muss auch da wo der Schwefelgehalt des Gases mehr als 35 *g* Schwefel pro 100000 *l* beträgt, und man begreift kaum, wie da noch schädliche Wirkungen, wie man beobachtet hat, nachgewiesen werden können. Es scheint nur erklärlich durch die leichte Oxydirbarkeit der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, welche sich in feuchter Luft und an feuchten Gegenständen niederschlägt.

Wenn somit auch nur solch geringe Mengen von Schwefel in einem gut gereinigten Gase vorkommen, so wird es doch stets das Bestreben des Gasfachmannes bleiben, Mittel und Wege zu finden, um diesen Schwefel — in diesem Falle nur 3 % vom Gesammtschwefelgehalt des Rohgases, 0,8 % vom Schwefelgehalt der vergasten Kohle — noch vollständig zu entfernen um auch nach dieser Richtung hin wie bei der Entfernung des Ammoniaks das Vollkommene zu schaffen, so dass bei

der Verbrennung des Gases durchaus keine andern Verbrennungsproducte als CO_2 und Wasserdampf auftreten würden.

Der Apparat wird von Herrn Fr. Müller, Dr. Geissler's Nachfolger, in Bonn nach meinen Angaben angefertigt.

Cöln, Laboratorium der städtischen Gas- und Wasserwerke.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation Darmstadt.

Die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

Von

Dr. C. Stünkel, Dr. Th. Wetzke und Prof. Dr. Paul Wagner (Ref.).

Als das empfehlenswertheste Ausführungsverfahren der Molybdänmethode hat sich nach unsern Erfahrungen und den weiter unten mitgetheilten Versuchen das folgende erwiesen.

20 bezw. 25 *cc* kieselsäurefreier Phosphatlösung, in welchen 0,1 bis 0,2 *g* P_2O_5 enthalten seien, werden in ein Becherglas gebracht und mit so viel concentrirter Ammonnitratlösung (s. u.) und so viel Molybdänlösung versetzt, dass die Gesammtflüssigkeit 15 % Ammonnitrat enthalte und auf 0,1 *g* P_2O_5 nicht unter 50 *cc* Molybdänlösung vorhanden seien. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf 80 bis 90° C. erhitzt, etwa 1 Stunde zur Seite gestellt, dann filtrirt und der Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung (s. u.) ausgewaschen. Das Becherglas wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit $2^1/_2$-procentiger Ammoniakflüssigkeit unter reichlichem Nachwaschen des Filterpapiers in das Becherglas gespült, durch Umrühren mit dem Glasstabe gelöst und eventuell noch so viel $2^1/_2$ procentige Ammoniakflüssigkeit zugefügt, dass das Flüssigkeitsvolum circa 75 *cc* beträgt. Auf 0,1 *g* P_2O_5 werden jetzt 10 *cc* Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren eingetröpfelt, dann stellt man das Becherglas mit einer Glasscheibe bedeckt circa 2 Stunden zur Seite. Darauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit 2 procentigem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und getrocknet. Den Niederschlag bringt

man alsdann in einen Platintiegel, wirft auch das zusammengeknäulte Filter mit hinein, erhitzt bei bedecktem Tiegel, bis das Filter verkohlt ist, glüht 10 Minuten den schief gelegten Tiegel in der Flamme des Bunsen'schen Brenners, darauf noch 5 Minuten über dem Gebläse, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Die Concentration der hierbei zu verwendenden Lösungen ist die folgende:

1) Molybdänlösung. 150 *g* molybdänsaures Ammon mit Wasser zu 1 *l* gelöst und in 1 *l* Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen.
2) Concentrirte Ammonnitratlösung. 750 *g* Ammonnitrat mit Wasser zu 1 *l* Flüssigkeit gelöst.
3) Verdünnte Ammonnitratlösung. 100 *g* Ammonnitrat mit Wasser zu 1 *l* gelöst.
4) Magnesiamixtur. 55 *g* krystallisirtes Chlormagnesium und 70 *g* Chlorammonium in 1 *l* $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Um nun zur Begründung obiger Vorschrift überzugehen, heben wir kurz die Hauptpunkte hervor, in welchen das von uns gewählte Verfahren von der sonst üblichen Ausführung der Molybdänmethode abweicht. Es sind dies die folgenden drei.

1. Die Ausfällung und das Auswaschen des Molybdänniederschlages führen wir unter Anwendung von Ammonnitrat aus und zwar aus dem rein praktischen Grunde, die Ausfällung zu beschleunigen und an Molybdän und Salpetersäure zu sparen.

2. Den Molybdänniederschlag spülen wir mit $2^1/_2$ procentigem Ammon von dem durchstochenen Filter ab und versetzen die Lösung direct mit Magnesiamixtur, während man sonst den Niederschlag im Filter mit erwärmtem concentrirtem Ammoniak löst, die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure abstumpft, die hierdurch warm gewordene Flüssigkeit kühlt, dann mit Magnesiamixtur versetzt und endlich mit Ammoniak um $^1/_3$ verdünnt. Auch diese von uns gewählte Abweichung geschieht aus praktischen Gründen.

3. Die Magnesiamixtur fügen wir unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren der Lösung zu, während in anderen Vorschriften hierüber nichts bemerkt ist. Wir wenden diese Vorsicht an, weil ohne dieselbe ein unreiner Niederschlag und damit ein Zuviel an Phosphorsäure erhalten wird.

Was nun den ersten Punkt betrifft, also die Ausfällung des Molybdänniederschlages und das Auswaschen desselben unter Anwendung von Ammonnitrat, so hat E. Richters*) schon vor 10 Jahren den Nachweis geliefert, dass die durch Gegenwart von viel Säure und manchen Salzen, wie namentlich schwefelsaures Kalium und Natrium, erschwerte Ausfällung des Molybdänniederschlages wesentlich erleichtert wird durch Zusatz von Ammonnitrat. Auch Gilbert**) macht den sehr praktischen Vorschlag, zur Herstellung der Molybdänlösung 150 *g* molybdänsaures Ammon in $^1/_2$ Liter Ammoniak zu lösen und diese Lösung mit $1^1/_2$ Liter Salpetersäure zu mischen, um damit also eine viel Ammoniak enthaltende Lösung zu gewinnen und dadurch das Ausfällen der Phosphorsäure zu erleichtern. Wir haben die Angaben von Richters und von Gilbert geprüft und dieselben vollkommen bestätigt gefunden, haben ferner, da uns die Vermuthung nahe lag, dass man bei Zusatz von Ammonnitrat an Molybdänlösung sparen könne, auch hierüber Versuche angestellt und gefunden, dass man allerdings eines weit geringeren Molybdänüberschusses bedarf, wenn Ammonnitrat vorhanden ist. Die folgenden Zahlen ergeben dies.

Versuchsreihe I. 25 *cc* einer Lösung von Calciumphosphat in Salpetersäure wurden mit steigenden Mengen von Molybdänlösung und zwar einerseits ohne Zusatz von Ammonnitrat, andererseits mit Zusatz von Ammonnitrat gefällt, wobei erhalten wurde:

	$Mg_2P_2O_7$		P_2O_5	
Zusatz von Molybdänlösung	ohne Zusatz von Ammonnitrat	mit Zusatz von 10 *g* Ammonnitrat	ohne Zusatz von Ammonnitrat	mit Zusatz von 10 *g* Ammonnitrat
cc	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*
10	32,2	42,0	20,6	26,9
20	60,2	80,5	38,5	51,5
30	109,7	117,1	70,2	74,9
40	138,8	149,6	88,8	95,7
40		148,8		95,2
45	—	167,8	—	107,4
45	—	167,3	—	107,1

*) Diese Zeitschrift **10**, 471.

**) Correspondenzbl. d. Ver. anal. Chemiker 1878 N. 1.

Zusatz von Molybdänlösung	$Mg_2P_2O_7$ ohne Zusatz von Ammonnitrat	$Mg_2P_2O_7$ mit Zusatz von 10 *g* Ammonnitrat	P_2O_5 ohne Zusatz von Ammonnitrat	P_2O_5 mit Zusatz von 10 *g* Ammonnitrat
cc	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*
50		182,0		116,5
50	171,9	182,3	110,0	116,7
50		181,8		116,4
60	180,7	181,3	115,6	116,0
70	180,5	181,3	115,5	116,0
80	181,0	181,5	115,8	116,2
90	182,0	181,7	116,5	116,3
100	181,6	182,0	116,2	116,5
110	181,2	181,6	116,0	116,2

Unsere seither gesammelten Erfahrungen haben es bestätigt, dass man auch bei Gegenwart von viel Kalk und freier Säure nicht mehr Molybdänlösung zur Ausfällung bedarf als 50 *cc* auf 0,1 *g* P_2O_5 sobald 15 % Ammonnitrat vorhanden sind.

Bezüglich der weiteren Umstände beim Ausfällen haben wir ein Erhitzen auf circa 80° C. und einstündiges Stehenlassen vorgeschlagen. Was das Erhitzen auf 80° C. betrifft, so kommt es auf die Temperatur gar nicht so genau an, wir erhitzen nur nicht gern viel höher als 80 bis 90°, weil sich sonst leicht etwas Molybdänsäure abscheidet, die sich bekanntlich langsam in Ammoniak löst und deshalb unangenehm ist. Dass aber ein Erhitzen bis zu 80° C. und darauf einstündiges Stehenlassen vollkommen genügt um alle Phosphorsäure sicher zu fällen, geht aus folgenden Versuchen hervor.

Versuchsreihe II. In je 25 *cc* Superphosphatextract wurde nach obiger Vorschrift die Phosphorsäure bestimmt, und zwar wurde einerseits bei 80° C., andererseits kalt gefällt und in beiden Fällen nach einstündigem Stehen abfiltrirt.

Superphosphat Nr.	$Mg_2P_2O_7$ heiss gefällt	$Mg_2P_2O_7$ kalt gefällt	P_2O_5 heiss gefällt	P_2O_5 kalt gefällt
	mg	*mg*	%	%
1.	126,3	125,6	16,16	16,08
2.	96,9	96,7	12,40	12,38
3.	104,0	103,0	13,31	13,19

Superphosphat Nr.	$Mg_2P_2\Theta_7$ heiss gefällt *mg*	$Mg_2P_2\Theta_7$ kalt gefällt *mg*	P_2O_5 heiss gefällt %	P_2O_5 kalt gefällt %
4.	100,5	100,7	12,86	12,89
5.	90,7	90,8	11,61	11,62
6.	218,4	218,6	34,94	34,98
7.	146,6	145,9	18,76	18,68
8.	127,2	126,3	16,28	16,17
9.	98,8	99,0	12,65	12,67
10.	81,8	81,4	10,47	10,42
11.	193,0	193,3	30,88	30,93
11.	193,1	193,9	30,90	31,02
		Durchschnitt	18,43	18,42
12.	212,8	207,7	34,05	33,23

Nur in einem Fall (Superphosphat No. 12) also hatte die heisse Fällung mehr als die kalte ergeben und war nach zwölfstündigem Stehen des Filtrats noch eine starke Trübung entstanden. Es war dies ein stark eisenhaltiges Superphosphat.

Weitere Beiträge zur Beurtheilung der vorliegenden Frage geben die folgenden Versuche.

Versuchsreihe III. 25 *cc* einer wässerigen Lösung von reinem Natriumphosphat ergaben durch Abdampfen und Glühen:

$Na_4P_2\Theta_7$ *mg*	$P_2\Theta_5$ *mg*
237,0	126,52
236,3	126,14
236,2	126,10
235,8	125,88
236,3	126,14
236,5	126,25
Durchschnitt	126,17

Versuchsreihe IV. 25 *cc* derselben Lösung wurden mit 20 *cc* Ammonnitratlösung und 65 *cc* Molybdänlösung versetzt, die Mischung wurde bis auf 80° C. erhitzt und darauf sofort, also heiss abfiltrirt. Diese Versuche ergaben:

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
mg	*mg*
196,8	126,0
197,3	126,3
197,3	126,3
197,3	126,3
196,7	125,9
Durchschnitt	126,16

Versuchsreihe V. 25 *cc* derselben Lösung wurden mit 20 *cc* Ammonnitratlösung und 65 *cc* Molybdänlösung versetzt. Die Mischung wurde nicht erhitzt, sondern sogleich, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte (nach etwa 10 Minuten) filtrirt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
mg	*mg*
197,5	126,4
198,0	126,7
197,3	126,3
196,9	126,0
196,8	126,0
Mittel	126,3

Es geht aus diesen Versuchen also hervor, dass ein Erhitzen auf 80° und darauf einstündiges Stehenlassen durchaus genügt, um alle Phosphorsäure zu fällen.

Was sodann das Auswaschen des Niederschlages betrifft, so verwenden wir dazu eine 10 procentige wässerige Lösung von Ammonnitrat.

Schon von E. Richters*) ist der Vorschlag gemacht worden, für solchen Zweck eine mit Salpetersäure schwach angesäuerte 15 procentige Lösung von Ammonnitrat zu verwenden und Richters bemerkt dazu wörtlich: »will man sehr vorsichtig sein, so kann man derselben einige Procente Molybdänlösung zusetzen.«

Die letztere Bemerkung erweckt wenig Vertrauen zu dem Richters'schen Vorschlage, während andererseits zur »Vorsicht« doch nur da ermahnt werden darf, wo die Gefahr einer Fehlerquelle thatsächlich vorhanden ist; wir haben uns daher veranlasst gesehen, über diese Frage die folgenden Versuche anzustellen.

*) A. a. O.

Versuchsreihe VI. 25 *cc* der bei Versuchsreihe I. benutzten Calciumphosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt und der Molybdänniederschlag mit 100 *cc* verdünnter Molybdänlösung ausgewaschen. Resultate:

$Mg_2P_2O_7$ *mg*	P_2O_5 *mg*
182,5	116,8
181,6	116,2
182,0	116,5
Mittel	116,5

Versuchsreihe VII. 25 *cc* Phosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt und der Niederschlag mit 1 Liter verdünnter Molybdänlösung ausgewaschen. Resultate:

$Mg_2P_2O_7$ *mg*	P_2O_5 *mg*
181,4	116,1
181,0	115,8
181,0	115,8
Mittel	115,9

Versuchsreihe VIII. 25 *cc* Phosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt und der Niederschlag mit 1 Liter Ammonnitratlösung ausgewaschen, welche im Liter 150 *g* Ammonnitrat und 10 *cc* Salpetersäure enthielt. Resultate:

$Mg_2P_2O_7$ *mg*	P_2O_5 *mg*
181,1	115,9
179,9	115,1
181,2	116,0
Mittel	115,7

Wenn nun beim Auswaschen mit 100 *cc* Molybdänlösung 116,5 *mg* P_2O_5, beim Auswaschen mit 1000 *cc* dagegen 115,9 *mg* P_2O_5 erhalten waren, so haben 900 *cc* verdünnte Molybdänlösung 0,6 *mg* P_2O_5, oder 100 *cc* Molybdänlösung 0,07 *mg* P_2O_5 gelöst. Nach gleicher Rechnung haben 100 *cc* der Ammonnitratlösung 0,09 *mg* P_2O_5 gelöst. Demnach kann der Molybdänniederschlag sowohl in verdünnter Molybdänlösung als auch in einer 15procentigen, mit Salpetersäure angesäuerten Ammonnitratlösung als »unlöslich« angesehen und letztere — auch ohne Zusatz von Molybdänlösung — zum Auswaschen verwendet werden.

Es bleibt aber noch die Frage zu beantworten: ist die Ansäuerung der Ammonnitratlösung mit Salpetersäure wirklich nothwendig? und ferner: reicht nicht schon eine geringere Concentration der Lösung aus?

Hierüber wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Versuchsreihe IX. 25 *cc* der bei Versuchsreihe III. benutzten Natriumphosphatlösung (126,17 *mg* P_2O_5 durch Eindampfen bestimmt) wurden mit Molybdän gefällt und der Niederschlag mit 100 *cc* verdünnter Molybdänlösung (1 : 3) ausgewaschen. Resultate:

	$Mg_2P_2O_7$ *mg*	P_2O_5 *mg*
	197,1	126,14
	196,7	125,89
	197,1	126,14
	196,7	125,89
	196,4	125,70
	Mittel	125,95

Versuchsreihe X. 25 *cc* der gleichen Natriumphosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt und der Niederschlag mit 1 Liter 5 procentiger, 10 procentiger und 15 procentiger Ammonnitratlösung ausgewaschen, welche mit 10 *cc* Salpetersäure pro Liter angesäuert war. Resultate:

	$Mg_2P_2O_7$ *mg*	P_2O_5 *mg*
5 procentiges Ammonnitrat	193,5	123,84
10 procentiges «	195,9	125,38
15 procentiges «	195,7	125,25

Versuchsreihe XI. 25 *cc* der gleichen Natriumphosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt und der Niederschlag mit 1 Liter 5 procentiger, 10 procentiger und 15 procentiger Ammonnitratlösung ausgewaschen, welche nicht angesäuert war. Resultate:

	$Mg_2P_2O_7$ *mg*	P_2O_5 *mg*
5 procentiges Ammonnitrat	194,7	124,6
10 procentiges Ammonnitrat	195,2	124,9
	195,1	124,9
	195,4	125,1
	195,4	125,1
	Mittel	125,0

	$Mg_2P_2\Theta_7$ mg	$P_2\Theta_5$ mg
15 procentiges Ammonnitrat	196,6	125,8
	195,2	124,9
	196,4	125,7
	196,5	125,8
	Mittel	125,5

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass eine Ansäuerung mit Salpetersäure unnöthig ist und dass man anstatt einer 15 procentigen auch eine 10procentige Ammonnitratlösung verwenden kann. Folgende Rechnung zeigt dies deutlich.

Versuchsreihe IX hat 125,95 *mg* $P_2\Theta_5$ ergeben. Hierbei wurden zum Auswaschen 100 *cc* verdünnter Molybdänlösung verwendet, welche nach Versuchsreihe VI und VII 0,07 *mg* $P_2\Theta_5$ lösen, addirt man diese Menge zu der oben gefundenen, so resultiren 126,02 *mg* $P_2\Theta_5$, welche bei Versuchsreihe XI hätten erhalten werden müssen, wenn die Ammonnitratlösung keinen lösenden Einfluss auf den Molybdänniederschlag ausgeübt hätte. Nun sind aber bei Anwendung von 1 Liter 10 procentiger Ammonnitratlösung nicht 126,02 *mg*, sondern 125 *mg* $P_2\Theta_5$ erhalten worden, mithin hat 1 Liter der Ammonnitratlösung 1,02 *mg* $P_2\Theta_5$ gelöst, während 1 Liter verdünnter Molybdänlösung, wie sich aus Versuchsreihe VI und VII ergibt, 0,7 *mg* $P_2\Theta_5$ löst. 1000 *cc* 10 procentige Ammonnitratlösung lösen demnach nur 0,32 *mg* $P_2\Theta_5$ mehr, als die gleiche Menge verdünnter Molybdänlösung. Wir nehmen daher keinen Anstand, eine 10procentige (und nicht angesäuerte) Ammonnitratlösung zum Auswaschen des Molybdänniederschlages zu verwenden.

Wir hätten nun den unter 2. genannten Punkt zu motiviren, in welchem sich weiterhin unser Verfahren von der sonst üblichen Methode unterscheidet; es ist dies der directe Zusatz der Magnesiamixtur zur ammoniakalischen Lösung des Molybdänniederschlages. Das Motiv liegt auf der Hand: Das einfache Abspülen des Molybdänniederschlages vom Filter und Nachwaschen des Filterpapiers mit verdünntem Ammoniak ist viel einfacher und schneller auszuführen, als das Lösen des Niederschlages im Filter mit erwärmtem concentrirtem Ammoniak, darauf folgendes Auswaschen, dann Abstumpfen mit Salzsäure, Abkühlen der Mischung und endlich Verdünnen mit Am-

moniak; und wenn man dann noch hinzu nimmt, dass hierbei leicht zu viel Salmiak gebildet werden kann, was ja nach Märcker*) »vom Uebel« ist, so empfiehlt sich unserer Ansicht nach durchaus das erstere Verfahren. Dass aber dies Verfahren, also der directe Zusatz der Magnesiamixtur zur ammoniakalischen Lösung des Molybdänniederschlages keine Fehlerquelle in sich schliesst, hat Referent bereits in einer früheren Mittheilung**) dargethan und ergibt sich solches auch aus der weiter unten mitgetheilten Versuchsreihe XIV, wo die Resultate der nach unserer Vorschrift ausgeführten Molybdänmethode sich mit denen der Abdampfbestimmung vollkommen decken.

Was nun endlich den oben unter 3. erwähnten Punkt betrifft, so hat Referent ebenfalls schon früher darauf aufmerksam gemacht,***) dass ein plötzlicher Zusatz von Magnesiamixtur die Ausfällung eines unreinen Niederschlages bedingt, und dass ein reiner Niederschlag, bezw. ein richtiges Resultat, nur durch sehr allmählichen Zusatz der Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren der Phosphorsäurelösung gewonnen wird. Während wir (s. S. 449 der citirten Abhandlung) beim Eintröpfeln der Magnesiamixtur 112,4 *mg* $P_2 \Theta_5$ erhielten — gleichgültig ob 10 oder 20 oder 30 *cc* Magnesiamixtur zugefügt waren — erhielten wir bei plötzlichem Zusatz unter Anwendung von 10, 20 und 30 *cc* Magnesiamixtur 113,4 *mg*, 115,6 *mg* und 116,0 *mg* $P_2 \Theta_5$ (Durchschnittszahlen aus je 5 Einzelbestimmungen).

Es ist hierbei gleichgültig, ob man den Molybdänniederschlag — wie wir es thun — in $2^1/_2$ procentigem Ammoniak löst und die Lösung dann direct mit Magnesiamixtur versetzt, oder ob man den Molybdänniederschlag in concentrirtem Ammoniak löst, die Lösung mit Salzsäure abstumpft, mit Magnesiamixtur versetzt und dann noch Ammoniak zufügt.

Die folgenden Versuche zeigen dies.

Versuchsreihe XII. 25 *cc* der bei den vorigen Versuchen benutzten Natriumphosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt, der Niederschlag in 40 *cc* $2^1/_2$ procentigem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Salzsäure annähernd neutralisirt, 15 *cc* Magnesiamixtur einerseits eingetröpfelt, andererseits plötzlich hinzugefügt und das Volum der Mischung darauf um $^1/_3$ durch allmähliches Zugiessen von 8 procentigem Ammoniak vermehrt. Resultate:

*) Diese Zeitschrift **12**, 253.

) Diese Zeitschrift **19, 444—452.

***) A. a. O.

	$Mg_2P_2O_7$ *mg*	P_2O_5 *mg*
Magnesiamixtur plötzlich zugefügt	202,7	129,73
	202,9	129,86
	202,9	129,86
	202,6	129,66
	202,9	129,86
	Mittel	129,80
Magnesiamixtur eingetröpfelt	197,4	126,34
	197,4	126,34
	197,0	126,08
	197,4	126,34
	196,8	125,95
	Mittel	126,21

Ein **allmähliches** Zufügen der Magnesiamixtur ist also unter allen Umständen **durchaus geboten.**

Wir haben nun endlich zur Vervollständigung unserer Bearbeitung der Molybdänmethode noch über die drei folgenden Fragen Versuche ausgeführt:

1) In wie weit ist bei der Fällung mit Magnesiamixtur die Concentration der Lösung von Einfluss?

Versuchsreihe XIII. 25 *cc* der bei den früheren Versuchen verwendeten Natriumphosphatlösung wurden mit 25 *cc*, 50 *cc* und 100 *cc* $2^1/_2$ procentigem Ammoniak verdünnt und darauf mit Magnesiamixtur gefällt.

25 *cc* Natriumphosphatlösung verdünnt mit:	$Mg_2P_2O_7$ *mg*	P_2O_5 *mg*
25 *cc* Ammoniak	197,3	126,27
	197,6	126.46
	197,4	126,34
	197,5	126,40
	196,6	125,82
	Mittel	126,26
50 *cc* Ammoniak	197,6	126,46
	197,5	126,40
	196,9	126,02
	197,4	126,34
	197,0	126,08
	Mittel	126,26

25 *cc* Natriumphosphatlösung verdünnt mit:	$Mg_2P_2O_7$ *mg*	P_2O_5 *mg*
100 *cc* Ammoniak	198,1	126,78
	198,2	126,85
	196,6	125,82
	196,9	126,02
	Mittel	126,37

Die Concentration der Lösung darf hiernach also innerhalb recht weiter Grenzen schwanken.

2) Wie lange muss die mit Magnesiamixtur versetzte Lösung stehen bleiben, bis der Niederschlag abfiltrirt werden kann?

Ueber diese Frage liegen Versuche von Märcker*) vor. Abesser, Jani und Märcker bestimmten den nach 5 Minuten, nach 1, 2, 3, 4, 6 und 18 Stunden entstandenen Niederschlag und erhielten das Folgende:

	a	b
nach 5 Minuten abfiltrirt	124,1	125,0 *mg* P_2O_5
« 1 Stunde «	124,7	124,4 « «
« 2 Stunden «	124,4	125,4 « «
« 3 « «	124,7	125,0 « «
Mittel	124,5	124,9
	124,7 *mg* P_2O_5	
nach 4 Stunden abfiltrirt	125,4	125,7 *mg* P_2O_5
« 6 « «	125,4	125,7 « «
« 18 « «	124,4	124,4 « «
Mittel	125,1	125,3
	125,2 *mg* P_2O_5	

Märcker sagt hierzu: »Diese Zahlen zeigen, dass es nicht nothwendig ist, die Flüssigkeit 12—24 Stunden stehen zu lassen.«

Wenn man genau sein will, so kann man noch weiter gehen. Bis zu dreistündigem Stehen sind 124,7 *mg* und von 4- bis 18stündigem

*) Diese Zeitschrift **12**, 250.

Stehen 125,2 *mg* P_2O_5 erhalten worden, da aber die Eindampfbestimmung der Natriumphosphatlösung nur 124,5 *mg* P_2O_5 ergeben hatte, so sind in ersterem Fall nur 0,2 *mg* P_2O_5 zu viel, in letzterem dagegen 0,7 *mg* P_2O_5 zu viel gefunden worden. Man könnte also sagen: »Die Resultate zeigen, dass es nicht nur unnöthig ist, die Mischung 12—24 Stunden stehen zu lassen, sondern dass man im Durchschnitt richtigere Resultate erhält, wenn man innerhalb der ersten 2 oder 3 Stunden abfiltrirt.«

Um die Berechtigung zu diesem Schluss zu erlangen, ist allerdings die Anzahl der von Abesser, Jani und Märcker angeführten Versuche noch nicht ausreichend; es handelt sich dabei nur um einige Zehntel-Milligramme Phosphorsäure, und um mit diesen rechnen zu können, bedarf es erst des Nachweises, dass so kleine Differenzen keine zufälligen sind. Man muss also Zahlen beschaffen, deren Fehler erheblich kleiner ist, als jene Differenzen. Solche »fehlerfreie« Zahlen aber gewinnt man bekanntlich durch eine recht grosse Anzahl von Parallelversuchen und Summirung ihrer Resultate, indem sich dabei die Plus- und Minusfehler der Einzelversuche durch Addition aufheben.

Um also zu versuchen, ob der von uns aus den Märcker'schen Versuchen abgeleitete Satz seine Berechtigung hat, haben wir die Ausführung der folgenden Versuchsreihe für der Mühe werth gehalten, wenngleich es sich um eine nur geringe Fehlerquelle handeln konnte.

Versuchsreihe XIV. 25 *cc* der auch bei den früheren Versuchsreihen benutzten Natriumphosphatlösung wurden mit Molybdän gefällt, der Niederschlag in circa 60 *cc* $2^1/_2$ procentigem Ammoniak gelöst und mit 15 *cc* Magnesiamixtur versetzt. Nach 10 Minuten, 2 Stunden und 24 Stunden wurden die Magnesianiederschläge abfiltrirt. Resultate:

	$Mg_2P_2O_7$ *mg*	P_2O_5 *mg*	
nach 10 Minuten abfiltrirt	196,5	125,76	Mittel 126,18
	197,7	126,53	
	197,3	126,27	
	197,1	126,14	
	197,2	126,21	

	$Mg_2P_2O_7$ mg	P_2O_5 mg
nach 2 Stunden abfiltrirt	197,3	126,27
	197,5	126,40
	196,8	125,95
	196,3	125,63
	197,8	126,59
	197,1	126,14
	196,7	125,89
	197,1	126,14
	196,7	125,89
	196,4	125,70
	Mittel	126,10
nach 24 Stunden abfiltrirt	198,0	126,72
	197,6	126,46
	197,6	126,46
	197,6	126,46
	197,2	126,21
	197,3	126,27
	197,8	126,59
	197,7	126,53
	196,9	126,02
	197,3	126,27
	Mittel	126,40

Vergleichen wir mit diesen Zahlen das Resultat der Eindampfbestimmung (126,17 *mg* in Versuchsreihe III) so haben die nach 10 Minuten und nach 2 Stunden abfiltrirten Niederschläge im Mittel 0,07 *mg* zu wenig und die nach 24 Stunden abfiltrirten Niederschläge 0,33 *mg* zu viel ergeben. Unsere Resultate stehen also im Einklang mit den von Abesser, Jani und Märcker erhaltenen und wir können mit voller Berechtigung sagen:

Es ist nicht nur unnöthig, die Mischung 12 bis 24 Stunden stehen zu lassen — wie es früher üblich war und man es auch jetzt noch hier und da vorgeschrieben findet — sondern man erhält im Durchschnitt sogar richtigere Resultate, wenn man (eine Phosphorsäuremenge von mehr als 0,1 *mg* vorausgesetzt) nach etwa 2 Stunden abfiltrirt. Wir fügen aber hinzu,

dass es auch ganz unbedenklich ist, die Mischung länger stehen zu lassen, indem der Fehler, der dadurch entstehen kann, im Durchschnitt ein äusserst geringer ist.

Wie die Versuche zeigen und es schon aus Märcker's Versuchen hervorgeht, kann man den Niederschlag selbst nach etwa 10 Minuten langem Stehen schon abfiltriren, doch empfiehlt sich dies nur für Fälle, in denen es auf möglichst schnelle Erledigung der Analyse ankommt, weil der frisch gefällte Niederschlag noch nicht so krystallinisch ist, als der einige Stunden alte und sich daher nicht so gut auswaschen lässt. Als Regel möge man deshalb ein etwa zweistündiges Stehenlassen der Mischung einhalten.

3) In wie fern ist die Concentration der zum Auswaschen des Magnesianiederschlages verwendeten Ammoniakflüssigkeit von Einfluss?

Ueber diese Frage geben die folgenden Versuche Aufschluss.

Versuchsreihe XV. 25 *cc* der mehrfach verwendeten Natriumphosphatlösung wurden mit 40 *cc* 5 procentigem Ammoniak versetzt, 15 *cc* Magnesiamixtur hinzu getröpfelt, nach 2 Stunden filtrirt und der Niederschlag mit 1 Liter 1-, 2- und 3 procentiger Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen. Resultate:

	$Mg_2P_2O_7$ *mg*	P_2O_5 *mg*
mit 1 *l* 1 procentigem Ammoniak ausgewaschen	196,0	125,44
	195,5	125,12
	195,7	125,25
	195,4	125,06
	Mittel	125,22
mit 1 *l* 2 procentigem Ammoniak ausgewaschen	196,9	126,02
	196,8	125,95
	196,5	125,76
	196,5	125,76
	Mittel	125,87
mit 1 *l* 3 procentigem Ammoniak ausgewaschen	196,5	125,76
	197,9	126,65
	197,0	126,08
	195,8	125,31
	Mittel	125,95

Vergleicht man vorstehende Zahlen mit dem Resultat der Versuchsreihe XIV, welches einen Gehalt der Natriumphosphatlösung von 126,10 *mg* $P_2\Theta_5$ ergibt, so haben

1000 *cc*	1 procentiger	Ammoniakflüssigkeit	0,88 *mg* $P_2\Theta_5$	gelöst
1000 «	2 «	«	0,23 « «	«
1000 «	3 «	«	0,15 « «	«

Die Löslichkeit des Magnesianiederschlages ist also selbst in 1 procentiger Ammoniakflüssigkeit eine äusserst geringe und in 2 procentiger Ammoniakflüssigkeit so verschwindend gering, dass man mit der Waschflüssigkeit gar nicht so sparsam umzugehen braucht, als es in fast sämmtlichen Vorschriften angerathen wird.

Damit stehen wir am Schluss unserer Mittheilungen, durch welche wir unsere oben gegebene Vorschrift als genügend motivirt erachten.

Ueber die Einwirkung des doppelt-chromsauren Kalis auf Jodkalium und die Alkalität der einfach-chromsauren Alkalien.

Von

M. Richter.

Gelegentlich meiner Arbeiten über Chromate machte ich die auffällige Entdeckung, dass Kaliumbichromat und Jodkalium, in Wasser gelöst, in der Weise auf einander einwirken, dass sich Kaliummonochromat bildet und Jod ausscheidet.

Lässt man concentrirte Lösungen beider Salze stehen, so scheidet sich das Jod sogar in grosser Menge krystallinisch aus. Ich versuchte damals auf Grund dieser Umsetzung eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung des zweifach-chromsauren Kalis heraus zu bilden, welche darauf hinauslief das Jod mittelst unterschwefligsauren Natrons in bekannter Weise zu messen und vom Jod rückwärts auf eine äquivalente Menge Kaliumbichromat zu schliessen. Bald jedoch gelangte ich zu der Ansicht, dass diese Umsetzung stets nur eine theilweise ist, und dass längere Zeit dazu erforderlich ist, das Kaliumbichromat vollständig in Monochromat überzuführen. In Folge dessen verliess ich dieses Gebiet, um aber bald wieder zu ihm zurückzukehren, als ich in dieser Zeitschrift von Ed. Donath veröffentlichte Untersuchungen *) fand, in

*) Diese Zeitschrift **18**, 78 und **19**, 19.

denen er Mittheilungen machte über die Erkennung der Chromate, der freien Chromsäure und die Wechselwirkung zwischen Kaliumbichromat und Jodkalium.

Er schreibt jedoch die Jodausscheidung nicht dem Bichromat sondern einem etwaigen Gehalt an freier Chromsäure zu und sagt unter anderem: *)

»Vollkommen sicher lässt sich das Vorhandensein freier Chromsäure in einer vorwiegend Bichromat enthaltenden Lösung nachweisen. Versetzt man nämlich eine Lösung von Bichromat mit Jodkalium, so wird kein Jod ausgeschieden, was man dadurch erkennt, dass zugesetzter Schwefelkohlenstoff nach dem Schütteln der Mischung keine Färbung annimmt. Durch freie Chromsäure findet aber sofort die Jodausscheidung statt; die geringsten Mengen derselben, als solche den Bichromatlösungen zugesetzt, bewirken mit Jodkalium und Schwefelkohlenstoff zusammen gebracht, stets starke purpur-violette Färbung des letzteren.«

Um die von Ed. Donath und mir gefundenen, sich völlig widersprechenden Resultate einigermaassen in Einklang zu bringen, setzte ich die Untersuchung unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln fort, kam jedoch immer wieder auf mein erstes Resultat zurück. Die Versuche wurden mit absolut reinen, geprüften Materialien, mit Kaliumbichromat, welches keine freie Chromsäure, und mit Jodkalium, welches weder freies Jod noch Jodsäure enthielt, angestellt; überdies war das angewandte Bichromat dasselbe, welches ich zu meinen früheren Arbeiten über Chromate benutzte, und kann ich nur auf dieselben **) und die gute Uebereinstimmung der Resultate, welche ich mit diesem Bichromat erhielt, verweisen.

Ueber den Verlauf der Reaction ist zu bemerken, dass die Einwirkung eine langsame ist und geraume Zeit erfordert wird, bis alles Bichromat in Monochromat übergeführt ist. Grössere Mengen des Bichromats bewirken sofort die Jodausscheidung, was durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff und Schütteln zu erkennen ist.

Ed. Donath begnügt sich in seiner Abhandlung mit der einfachen Thatsache, dass nur freie Chromsäure und nicht Bichromat Jod ausscheidet, und gibt keinerlei Aufklärung über die wechselseitige Einwirkung. Wenn auch das Bichromat eine andere Constitution besitzt

*) Diese Zeitschrift **18**, 78.

) Chem. Ztg. **5, 851, 951.

wie die übrigen sauren Salze, so ist es immerhin doch ein saures Salz und wird demgemäss das eine, nur lose gebundene Molecül Chromsäure bei Einwirkung anderer Agentien im Augenblicke der Abspaltung in gleicher Weise wie freie Chromsäure wirken. Es ist daher völlig erklärlich, warum auch Bichromat aus Jodkalium Jod abscheidet.

Die Reaction muss sich in folgender Weise vollziehen.

$$\mathrm{Cr}\,\Theta_3 + 2\,\mathrm{K\,J} + \Theta = \mathrm{K_2\,Cr}\,\Theta_4 + \mathrm{J_2}$$
$$\mathrm{K_2\,Cr_2}\,\Theta_7 + 2\,\mathrm{K\,J} + \Theta = 2\,\mathrm{K_2\,Cr}\,\Theta_4 + \mathrm{J_2}$$

Der zur Reaction nothwendige Sauerstoff kann nur aus der Luft oder der Chromsäure selber herrühren.

Um die erste Ansicht weiter zu entwickeln und den Beweis zu liefern, ob der Sauerstoff der Luft völlig indifferent oder bei der Zersetzung thätig ist, wurde .der Versuch in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt und jegliche anderweitige Luftzufuhr vermieden. Das Bichromat wurde in völlig luftfreiem, zweimal ausgekochtem Wasser gelöst. Schwefelkohlenstoff zugefügt und nun durch die Flasche Wasserstoff hindurch geleitet. Nach Verlauf von einer Stunde wurde durch einen kleinen Trichter, welcher zugleich Abzugsrohr für den entweichenden Wasserstoff war, Jodkalium in kleinen Stücken in die Flasche geworfen und durch leises Umschwenken die Lösung desselben bewirkt.

Sofort färbte sich der Schwefelkohlenstoff violett und zeigte die bekannte Jodreaction. Dieser Versuch erbrachte somit den Beweis, dass der Sauerstoff der Luft bei dieser Einwirkung völlig indifferent ist; als Sauerstoffquelle ist demnach nur die Chromsäure zu bezeichnen, was sich in der That auch durch weitere Untersuchungen bestätigt hat.

Ueberlässt man eine mässig concentrirte Lösung beider Salze längere Zeit sich selbst, so scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, in welchem krystallinisches Jod deutlich zu erkennen ist. Wird dieser Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, so wird das Jod aufgelöst und es bleibt ein brauner Körper zurück, welcher sich als Chromsuperoxyd $\mathrm{Cr\,O_2}$ erwies. Dieser Körper ist in Wasser etwas löslich und ist es daher auch erklärlich, warum verdünnte Lösungen klar bleiben und erst durch weitergehende Versuche es sich aufklärte, welchem Körper die oxydirende Kraft zuzuschreiben war.

Die Einwirkung ist folgende:

$$3\,\mathrm{K_2\,Cr_2}\,\Theta_7 + \mathrm{K\,J} = 3\,\mathrm{K_2\,Cr}\,\Theta_4 + 3\,\mathrm{Cr\,O_2} + \mathrm{K\,J}\,\Theta_3$$
$$3\,\mathrm{K_2\,Cr_2}\,\Theta_7 + \mathrm{K\,J}\,\Theta_3 + 5\,\mathrm{K\,J} = 6\,\mathrm{K_2\,Cr\,O_4} + 3\,\mathrm{J_2}$$

Drei Molecüle des Bichromats bewirken unter Ausscheidung von

drei Molecülen Chromsuperoxyd die Bildung von einem Molecül jodsaurem Kali. Da Chromsäure, wenn auch nicht in freiem Zustande, so doch in Form des sauren Kalisalzes, vorhanden ist, so zerfällt das jodsaure Kali bei Gegenwart von überschüssigem Jodkalium in bekannter Weise unter Ausscheidung von sechs Atomen Jod.

Zu diesen Formeln sei bemerkt, dass die Umsetzung eine noch etwas complicirtere ist, denn CrO_2 ist für das Chromsuperoxyd nur der einfachste Ausdruck und deshalb hier gewählt worden. Drei Molecüle CrO_2 kann man auffassen als chromsaures Chromoxyd CrO_3, Cr_2O_3, in der That enthalten diese Niederschläge oft Chromsäure. Nach Hintz*) hat das braune Chromsuperoxyd sogar die Zusammensetzung $Cr_4O_9H_2$. Bei Annahme des vervierfachten Molecüls CrO_2 würden selbstverständlich die Formeln ganz andere werden.

Während Ed. Donath auf Grund dieser Jodausscheidung, welche nach seiner Meinung freie Chromsäure bewirkt, den Vorschlag machte, etwaige freie Chromsäure in Bichromatlösungen nachzuweisen, könnte man vielmehr diese Jodausscheidung benutzen, um in Monochromaten auch Bichromate zu erkennen. Die Reactionsfähigkeit wird noch bedeutend erhöht, wenn zugleich mit dem Jodkalium auch jodsaures Kali zugefügt wird. Die Bedingungen zur Jodausscheidung sind dann sogleich erfüllt und die Reaction tritt beim Vorhandensein von Bichromat sofort ein, während sich im anderen Falle erst aus dem Jodkalium das jodsaure Kali bilden muss und so bei sehr geringen Mengen der Nachweis nicht mehr gelingt.

Ich muss hier auf Folgendes aufmerksam machen.

Bichromat und jodsaures Kali wirken nicht auf einander ein, wird aber eine Spur Jodkalium zugesetzt, so erfolgt sofort die Jodausscheidung. Dieser Versuch liefert den Beweis dafür, dass die aufgestellten Formeln richtig sein müssen.

Die bezüglichen Untersuchungen über die Empfindlichkeit dieser Reaction ergaben folgendes Resultat:

2 *mg* Bichromat mit Jodkalium gelöst und mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, sofort nach dem Schütteln deutliche Färbung des Schwefelkohlenstoffs, beim Stehen noch intensiver.

0,1 *mg* Bichromat lieferte bei gleicher Behandlung nach einigen Minuten erkennbare Jodreaction.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **169**, 370.

0,1 *mg* Bichromat dagegen, mit Jodkalium und jodsaurem Kali gelöst und mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, gab nach wenigen Augenblicken erkennbare Reaction.

Bei Zusatz von jodsaurem Kali sind nach längerem Stehen noch geringere Mengen nachweisbar.

Auch Mohr hat sich mit der Einwirkung von Kaliumbichromat auf Jodkalium beschäftigt*) und ist, ebenso wie Donath, zu dem Resultat gelangt, dass keine Jodausscheidung stattfindet.

Er wendet als Indicator Stärkelösung an, welche hier völlig unbrauchbar ist, da die entstehende Jodstärke, wie es mir scheint, von dem zweifach-chromsauren Kali resp. der Chromsäure zerstört wird.

Erst in mehr concentrirten Lösungen tritt eine dunkle Färbung, hervorgerufen durch die Jodstärke, auf; ein Gemisch aus dem Blau der Jodstärke und dem Rothgelb des Bichromats.

Mit dieser Reaction vertheidigt Mohr seine schon früher ausgesprochene Ansicht, dass das Bichromat nicht als das saure, sondern als das neutrale Salz aufzufassen sei. Dieser Ansicht muss ich ganz entschieden entgegentreten, da es mir gelungen ist mittelst Phenolphtaleïns den Beweis zu liefern, dass das Monochromat keine basischen Eigenschaften besitzt, sondern vielmehr das neutrale Salz darstellt, und die auf geröthetes Phenolphtaleïnpapier stattfindende Einwirkung des Bichromats (es wird entfärbt), wie die Aufnahme von Aetzkali dasselbe zur Genüge als ein saures Salz charakterisiren.**)

In derselben Abhandlung sucht Mohr die basischen Eigenschaften des Kaliummonochromats zu begründen. Nach seiner Ansicht ist, wie schon oben erwähnt, das Kaliumbichromat das neutrale Salz, und das Kaliummonochromat, da seine Lösung alkalisch reagirt, ein basisches. Die Beweisführung seinerseits ist folgende. Er unterwirft 2 *g* Kaliummonochromat und 2 *g* Chlorammonium der Destillation und sagt sich: In gleicher Weise, wie Aetzalkalien aus Ammoniaksalzen Ammoniak austreiben, wird auch bei dieser Destillation freies Ammoniak auftreten, wenn das Kaliummonochromat basische Eigenschaften besitzt.

Es trat in der That Ammoniak auf; durch Titriren mit Normalsalzsäure constatirte Mohr das Auftreten von 0,187 *g* Ammoniak aus 2 *g*

*) Diese Zeitschrift **11**, 278.

) Vergl. diese Zeitschrift **21, 204.

Chlorammonium. Im Destillationsrückstande hatte sich die gelbe Farbe des Kaliummonochromats in die rothe des Kaliumbichromats umgeändert. In dem vorigen Heft dieser Zeitschrift p. 204 habe ich, wie schon einmal erwähnt, mit Phenolphtaleïn bewiesen, dass das Kaliummonochromat nicht alkalisch reagirt, und dass die Alkalität desselben nur eine scheinbare ist, welche auf die Zerstörung des Farbstoffs (Curcuma etc.) durch die Chromsäure zurückgeführt werden muss. Es ist überhaupt unstatthaft, in diesem Salze, dessen Analyse dargethan hat, dass sich Kali und Chromsäure in dem Verhältniss, wie es die Theorie verlangt, binden, freies Alkali anzunehmen.

Der von Mohr angestellte Versuch sollte diese basischen Eigenschaften bestätigen, sagt jedoch bei näherer Betrachtung das Gegentheil aus. Kaliummonochromat und Chlorammonium werden sich, da die Chromsäure eine schwache Säure ist, in folgender Weise umsetzen:

$$K_2 CrO_4 + 2 NH_4Cl = 2 KCl + (NH_4)_2 CrO_4$$

Das chromsaure Ammoniak jedoch zerfällt bei der weiteren Destillation in freies Ammoniak, saures chromsaures Ammoniak und einen unlöslichen Körper, welcher sich während der Operation ausscheidet. Mit der Erklärung dieses Processes und der Untersuchung des fraglichen unlöslichen Körpers ist der Verfasser noch beschäftigt.

Das Ammoniumchromat verhält sich in dieser Beziehung wie das essigsaure Ammoniak, welches auch beim Abdampfen seiner Lösung Ammoniak entwickelt und aus verdünnten Lösungen auf diese Weise nicht krystallisirt erhalten werden kann. Um das Ammoniumchromat daher darzustellen, muss die Lösung desselben unter stetem Ammoniakzusatz unter 60° C. abgedampft werden.

Auch die trocknen Krystalle desselben geben schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab, gleichfalls seine Doppelsalze mit den chromsauren Alkalien. Aus den Krystallen tritt Ammoniak unter Rothfärbung und Bildung von Kalium- oder Natriumbichromat aus.

Aus diesem Verhalten der chromsauren Ammoniakverbindungen ist nun auch ersichtlich, warum Mohr bei seinen Versuchen Ammoniak finden musste und sich dazu berechtigt glaubte, diese Ammoniakentwicklung auf die basische Beschaffenheit des Kaliummonochromats zurückzuführen.

Dem Kaliummonochromat schliesst sich nun bezüglich der scheinbaren Alkalität auch, wie in verschiedenen Lehrbüchern angegeben wird, das Ammoniummonochromat an.

Der Beweis dafür, dass dem nicht so ist, ist analog dem für das Kaliummonochromat im vorigen Heft angeführten.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass dem Ammoniumchromat Spuren Ammoniak mechanisch anhaften konnten, da bei der Darstellung stets Ammoniak im Ueberschuss vorhanden sein muss, wurde das zur Untersuchung verwandte Salz mehrmals gelöst und mit Alkohol gefällt. Etwaiges Ammoniak musste so, da es von Alkohol aufgenommen wird, entfernt sein. Curcumapapier wurde durch die Lösung des Salzes kaum verändert, rothes Lackmuspapier zeigte die unbestimmte blaugrüne Farbe, welche keinen Schluss erlaubt und auf andere Ursachen zurückzuführen ist, Phenolphtaleïnpapier blieb völlig intact und zeigte nicht jene durch Alkalien hervorgerufene, bekannte Rothfärbung.

Ueber Zersetzung des Stickstoffoxyduls und eines Gemenges von Stickstoffoxydul mit Stickoxyd in der Glühhitze.

Von

A. Wagner.

A. Zersetzung von Stickoxydulgas in der Glühhitze.

Die genaue quantitative Bestimmung von Stickoxydul in Gasgemengen ist bekanntlich keine leichte Aufgabe. Wenn auch reines Stickstoffoxydul im Eudiometer durch Verbrennen mit Wasserstoff sich bestimmen lässt,*) so treten bei Gasgemengen leicht unangenehme Nebenreactionen ein.**)

Ich versuchte nun, ob sich Stickoxydul durch seine oxydirende Wirkung auf ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und kohlensaurem Natron unter Ausschluss der Luft bestimmen lässt, und fand meine Erwartung vollständig bestätigt.

Für alle meine hierzu dienenden Versuche verwendete ich 8 bis 9 *mm* weite Verbrennungsröhren, welche mit einer 25 bis 30 *cm* langen Schicht eines innigen Gemenges von reinem Chromoxyd***) und kohlensaurem Natron so gefüllt waren, dass nur gerade der absolut nöthige

---

*) Bunsen, Gasometrische Methoden und v. Dumreicher, Monatshefte für Chemie 1880, p. 732.

) Vergl. Lunge, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14, 2190.

***) Ein als chemisch rein gekauftes Chromoxyd fand ich schwefelhaltig, indem es mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelte.

Luftcanal offen blieb. Eine so beschickte Verbrennungsröhre wurde an dem einen ausgezogenen Ende durch einen luftdichten, dickwandigen aber engen Kautschukschlauch, der durch Schraubenquetschhahn geschlossen oder beliebig weit geöffnet werden konnte, mit einer oben ausgezogenen Messröhre verbunden, in welcher über Quecksilber das zu verwendende reine Stickoxydulgas gemessen werden konnte. Am anderen Ende der Verbrennungsröhre war eine Gasleitungsröhre angesetzt, welche in einen mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Messcylinder eingeführt werden konnte. Nachdem aus dem ganzen Apparate alle Luft durch Kohlensäure völlig ausgetrieben war, wurde das Gemenge von Chromoxyd und kohlensaurem Natron zum Glühen gebracht, in der Messröhre reines Stickoxydul aufgefangen und gemessen, dasselbe durch allmähliches Einsenken der Messröhre in Quecksilber sehr langsam (in der Minute 2 bis 3 *cc*) über das glühende Gemenge geleitet und das entweichende Gas in dem mit Kalilauge gefüllten Messcylinder gesammelt, wobei der im Kautschukschlauch und Verbrennungsrohr noch bleibende Gasrest durch langsames Einleiten von Kohlensäure mit übergeführt wurde.

Hierbei konnte das zersetzte Stickoxydul sowohl aus dem Volumen des erhaltenen Stickstoffs als auch aus der Menge des zu chromsaurem Natron oxydirten Chromoxyds berechnet werden, da 1 Vol. Stickstoffoxydul 1 Vol. Stickstoffgas liefert und 1 Gewichtstheil Chromoxyd 0,3136 Gewichtstheile Sauerstoff zur Oxydation zu Chromsäure braucht, so dass also 1 *cc* Stickoxydul 2,286 *mg* Chromoxyd zu Chromsäure oxydiren kann. Die gebildete Chromsäure wurde nach der Rose'schen Methode bestimmt.

Ich erhielt folgende Resultate, wobei alle Volumina auf 0^0 und 760 *mm* Barometerstand reducirt sind.

Versuch 1. 26,6 *cc* Stickoxydul lieferten 26,8 *cc* Stickstoff, während 0,060 *g* Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt worden waren. Da in 26,6 *cc* Stickoxydul 0,0190 *g* Sauerstoff enthalten sind und 0,060 *g* Chromoxyd 0,0188 *g* Sauerstoff anzeigen, so beträgt die Differenz zwischen der berechneten und der erhaltenen Menge Sauerstoff nur $^1/_5$ Milligramm.

Versuch 2. 40,5 *cc* Stickoxydul lieferten 41,0 *cc* Stickstoff, in welchem ein eingeführter brennender Holzspan sofort verlöschte.

Versuch 3. 30,6 *cc* Stickoxydul oxydirten 0,066 *g* Chromoxyd zu Chromsäure. Da in 30,6 *cc* Stickoxydul 0,0217 *g* Sauerstoff enthalten sind und 0,066 *g* Chromoxyd 0,0207 *g* Sauerstoff anzeigen, so beträgt

die Differenz zwischen der berechneten und der erhaltenen Menge Sauerstoff 1 Milligramm.

Erwähnen will ich noch, dass bei diesen Versuchen der in dem engen Kautschukschlauch zwischen Messröhre und Verbrennungsröhre befindliche Rest von Stickoxydul nicht mit zu viel Kohlensäure verdünnt in die glühende Röhre geführt werden durfte, indem sonst die Zersetzung dieses Restes eine unvollständige war.

Die angeführten Versuche zeigen, dass sich durch das beschriebene Verfahren Stickoxydul mit genügender Schärfe bestimmen lässt. In einer Operation lassen sich zwei Controlbestimmungen erhalten, wie bei Versuch 1 angegeben ist.

Es lag die Frage nahe, ob die glatte Zerlegung des Stickoxyduls in Sauerstoff und Stickstoff durch die verhältnissmässig nicht sehr hohe Glühhitze des Verbrennungsrohres allein, oder durch Gegenwart des oxydirbaren Gemenges von Chromoxyd mit kohlensaurem Natron bedingt sei.

Nach Priestley wird das Stickoxydul durch Rothglühhitze in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt; im Lehrbuch von Graham-Otto ist angeführt, dass Stickoxydul durch eine rothglühende Porzellanröhre geleitet Sauerstoff, Stickstoff und salpetrige Dämpfe liefert; nach Buff und Hofmann*) wird Stickoxydul durch eine elektrisch glühende Eisendrahtspirale vollständig zersetzt, wobei ein gleiches Volumen an Stickstoff, sowie Eisenoxyd auftritt, während durch eine Platinspirale rothe Dämpfe unter anfänglicher Volumvergrösserung und späterer Volumverminderung sich bilden. Nach Berthelot**) dagegen werden in einer zugeschmolzenen Röhre bei 520° in einer halben Stunde kaum $1^1/_2$ Procent des Stickoxyduls zersetzt.

Um die angeregte Frage zu entscheiden, stellte ich folgenden Versuch an, bei welchem ich an dem beschriebenen Apparat und Verfahren nur das abänderte, dass die gleich lange Verbrennungsröhre statt mit Chromoxyd und kohlensaurem Natron nur mit Bimssteinstückchen vollgefüllt wurde, während bei gleichem Hitzgrade alles Uebrige unverändert blieb. Es wurden, nachdem alle Luft durch Kohlensäure verdrängt war, 38,2 *cc* reines Stickoxydul über den glühenden Bimsstein geleitet und 39,6 *cc* über Kalilauge aufgefangenes Gas wieder erhalten. Durch

*) Annalen d. Chemie **113**, 129.
) Compt. rend. **77, 1451.

anhaltendes Schütteln mit Pyrogallol reducirte sich das letztere Volumen auf 34,2 *cc*. Hieraus berechnet sich, dass von den verwendeten 38,2 *cc* Stickstoffoxydul 10,8 *cc* durch die Hitze in Stickstoff und Sauerstoff zersetzt wurden, während 23,4 *cc* Stickstoffoxydul unverändert über Kalilauge auftraten und 4,0 *cc* von der Kalilauge absorbirt wurden. Es waren somit durch die Glühhitze allein nur 28,2 Procent des verwendeten Stickstoffoxyduls zersetzt worden, während bei Anwendung des oxydirbaren Gemenges von Chromoxyd und kohlensaurem Natron eine völlige Zersetzung eintrat; also ähnlich wie bei den Versuchen von Buff und Hofmann, bei welchen das oxydirbare Eisen eine glatte Zersetzung bewirkte, während das nicht oxydirbare Platin dazu ungeeignet war.

Nebenbei will ich hier erwähnen, dass eine Bemerkung von Berthelot*) über Stickoxydul: »et qu'il n'est absorbé ou décomposé par la potasse aqueuse ou alcoolique à aucune température etc.« in betreff der Absorption des Stickoxyduls durch wässerige oder alkoholische Kalilösung irrthümlich aufgefasst werden kann, indem dieselbe in Widerspruch mit der allgemeinen Erfahrung steht, nach welcher Wasser und Alkohol, auch bei Gegenwart von Kali, das Stickoxydul sehr merklich absorbiren. Nach Lunge**) lösen 100 Vol. Kalilauge von 1,12 spec. Gewicht bei einer Temperatur von 16—18° C. 18,7 Vol. Stickoxydul auf; ferner absorbiren, nach meinen Versuchen, 100 Vol. einer alkoholischen Kalilösung, welche 80 *g* geschmolzenes Aetzkali im Liter enthält, bei 9° C. 175 Vol. Stickoxydul. Die angeführte Bemerkung hat bereits früher Berthelot***) nicht unwesentlich anders gegeben, indem er mittheilt, dass bei Versuchen, wo Stickoxydul mit weingeistiger Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren auf 100—200°, mit wässeriger Kalilauge auf 100 bis über 300° längere Zeit erhitzt wurde, keine Absorption des Gases eingetreten sei. Hierdurch scheint wohl Berthelot beweisen zu wollen, dass Stickoxydul unter besagten Umständen nicht salpetrige Säure oder Untersalpetersäure bilden kann, welche von Kalilösung absorbirbar wären.

---

*) Compt. rend. **77**, 1451.

) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14, 2189.

***) L'Institut 1857, p. 270 und Jahresbericht von Kopp und Will 1857, p. 129.

B. Zersetzung eines Gemenges von Stickstoffoxydul mit Stickoxyd in der Glühhitze.

Nachdem ich die vollständige Zersetzung des Stickoxyduls durch ein glühendes Gemisch von Chromoxyd und kohlensaurem Natron bei Ausschluss der Luft bewiesen hatte, war es mir von Interesse zu ersehen, wie sich gegen besagtes Gemisch unter sonst gleichen Umständen ein Gemenge von Stickoxydul mit Stickoxyd verhält. Aus meinen früheren Untersuchungen,*) welche von Herrn Dr. Eder**) vollständig bestätigt wurden, ging nothwendig hervor, dass Stickoxyd bei Ausschluss der Luft ohne jede Einwirkung auf ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und kohlensaurem Natron sein muss.

Im Voraus hätte ich also erwartet, dass von einem Gemenge von Stickoxydul mit Stickoxyd nur ersteres auf das glühende Gemisch von Chromoxyd und kohlensaurem Natron bei Luftausschluss einwirken und letzteres unverändert die glühende Röhre verlassen würde.

Der Versuch hat diese Voraussetzung nicht bestätigt, sondern ergeben, dass im besagten Falle gleiche Volumina von Stickoxydul und Stickoxyd allen in beiden enthaltenen Sauerstoff an das glühende Gemisch von Chromoxyd mit kohlensaurem Natron abgeben, während etwaiger Ueberschuss an Stickoxyd unverändert die Röhre verlässt. Der Vorgang ist demnach durch folgende Gleichungen ausdrückbar:

$$N_2\Theta + N\Theta = N\Theta_2 + 2N = 3N + 2\Theta.$$

Die hierfür angestellten Versuche wurden mit dem gleichen Apparat und in derselben Weise, wie bei den Versuchen mit Stickoxydul bereits angegeben, ausgeführt; nur wurde bei denselben die gebildete Chromsäure allein bestimmt, ohne das entweichende Gas zu messen.

Versuch 1. Durch ein Gemenge von 26,0 *cc* Stickoxydul mit 33,2 *cc* Stickoxyd wurden 0,109 *g* Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. In 26,0 *cc* Stickoxydul sind 0,0186 *g* Sauerstoff enthalten, während 0,109 *g* Chromoxyd 0,0342 *g* Sauerstoff anzeigen. Letztere Zahl ist aber sehr nahe das Doppelte von 0,0186.

Versuch 2. Durch ein Gemenge von 31,4 *cc* Stickoxydul mit 51,4 *cc* Stickoxyd wurden 0,149 *g* Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. In 31,4 *cc* Stickoxydul sind 0,0225 *g* Sauerstoff enthalten, während 0,149 *g* Chrom-

*) Dingler's pol. Journ. **201**, 423.
) Diese Zeitschrift **16, 302.

oxyd 0,0467 *g* Sauerstoff anzeigen. Letztere Zahl ist aber wieder nahezu genau das Doppelte von 0,0225.

Die erzielte Genauigkeit ist so gross, als nur immer in diesem Falle verlangt werden kann, da es nicht leicht ist, völlig reines Stickoxyd zu erhalten und hierbei die geringste Spur von noch vorhandener Luft sich sehr geltend machen muss.

Es lag auch hier die Frage nahe, ob diese auffallend glatte Zersetzung zwischen Stickoxydul und Stickoxyd durch die Hitze allein bewirkt wird, oder ob die Gegenwart des oxydirbaren Gemenges von Chromoxyd und kohlensaurem Natron hierzu nöthig ist.

Nach den Versuchen von Buff und Hofmann*) zersetzt ein galvanisch glühender Eisendraht das Stickoxyd vollständig, indem das Eisen sich oxydirt und die Hälfte des Volums an Stickstoff erhalten wird, während der nicht oxydirbare Platindraht diese glatte Zersetzung nicht auszuführen vermag; ferner ist bekannt, dass bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger Stoffe auftretendes Stickoxyd nicht durch die Hitze allein, sondern erst durch die Gegenwart des oxydirbaren metallischen Kupfers völlig zersetzt wird; nach Berthelot**) soll in geschlossenen Röhren Stickoxyd auf 520° erhitzt beginnende Zersetzung erleiden.

Um die angeregte Frage zu entscheiden, verwendete ich, wie schon bei Stickoxydul erwähnt, eine mit Bimssteinstückchen gefüllte Verbrennungsröhre und leitete, nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, durch die glühende Röhre 33,1 *cc* Stickoxydul, gemengt mit 26,6 *cc* Stickoxyd. Ueber Kalilauge aufgefangen traten aus 56,0 *cc* farbloses Gas, welches, an die Luft gebracht, so intensiv gelbrothe Dämpfe gab, dass von einer nennenswerthen Zersetzung von Stickoxyd durch die Hitze allein keine Rede sein konnte, während bei Gegenwart von Chromoxyd und kohlensaurem Natron das verwendete Volumen Stickoxyd vollständig durch das überschüssige Stickoxydul hätte zersetzt werden müssen, wie aus den bereits erwähnten Versuchen hervorgeht.

Auch in einem Gemenge von nicht zu wenig Stickoxydul mit Luft oder Sauerstoff lässt sich ersteres auf Grundlage der erwähnten Versuche bestimmen. Man sammelt hierfür das Gasgemenge über Quecksilber, lässt nur wenige Tropfen starker Kalilauge dazu aufsteigen und leitet

*) Annalen d. Chemie **113**, 129.
) Compt. rend. **77, 1452.

unter Umschütteln so viel reines Stickoxyd ein, dass nach der Absorption der gelbrothen Dämpfe noch Ueberschuss hiervon verbleibt. Wird dieses Gasgemenge von Stickoxydul mit Stickoxyd, nach Entfernung der Luft durch Kohlensäure, langsam über ein glühendes Gemisch von Chromoxyd mit kohlensaurem Natron geleitet, so gibt an dieses sowohl das vorhandene Stickoxydul als auch ein demselben gleiches Volumen Stickoxyd den darin enthaltenen Sauerstoff ab, während der Ueberschuss an Stickoxyd unverändert entweicht.

An dieser Stelle will ich eine mir unerklärliche Bemerkung von Berthelot*) erwähnen, nach welcher Stickoxyd, in einer geschlossenen Glasröhre auf 520° erhitzt, eine beginnende Zersetzung erleidet; nach einer halben Stunde soll das anfängliche Volumen um etwa ein Viertel vermehrt sein, wobei die Bildung von Stickoxydul vorherrschend sein soll. — (Au bout d'une demi-heure, le volume de bioxyde décomposé s'élevait à près du quart du volume initial..... La formation du protoxyde d'azote était prédominante.) — Im offenen Rohre geht diese Zersetzung von Stickoxyd bei Ausschluss der Luft unmöglich vor sich, denn sonst wäre die genaue Bestimmung der Nitrate durch Glühen mit Chromoxyd und kohlensaurem Natron und Messen des gebildeten Stickoxyds völlig unmöglich. Gar nicht einzusehen ist an dieser Bemerkung Berthelot's, wie sich durch Zersetzung des Stickoxyds eine Volumvermehrung um etwa $^1/_4$ ergeben haben soll, wenn eine Berechnung der Volumina auf gleiche Temperatur- und Druckverhältnisse als selbstverständlich vorausgesetzt wird. Zerfällt nämlich Stickoxyd in Stickstoff und Sauerstoff, so tritt keine Volumänderung ein; zersetzt es sich dagegen in Stickoxydul, salpetrige Säure und Untersalpetersäure, so muss Volumverminderung eintreten. Ist, wie Berthelot anführt, die Bildung von Stickoxydul vorherrschend, so kann die Zersetzung durch die Gleichungen $4\,N\Theta = N_2\Theta + N_2\Theta_3$ und $4\,N\Theta = N_2 + 2\,N\Theta_2$ ausgedrückt werden, wobei aber Volumverminderung nothwendig sich ergeben muss. Dazu bemerkt Berthelot noch bei Besprechung der salpetrigen Säure ausdrücklich, dass eine Ausdehnung (dilatation) von 3 auf 4 Volumina stattfinden müsste, wenn Stickoxydul durch Sauerstoff in Stickoxyd nach der Gleichung $N_2\Theta + \Theta = 2\,N\Theta$ übergehen würde. Geht nun umgekehrt Stickoxyd in Stickoxydul bei der Zersetzung über, so muss doch selbstverständlich Volumverminderung eintreten.

*) Compt. rend. 77, 1453.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxyduls in salzsaurer Lösung mittelst übermangansauren Kalis und zur Frage der chemischen Induction überhaupt.

Von

F. Kessler.

Die unter dem ersten Theil vorstehenden Titels im gegenwärtigen Jahrgang dieser Zeitschrift *) besprochenen Versuche von Clemens Zimmermann über den rectificirenden Einfluss des Mangansulfats beim Titriren von salzsaurer Eisenoxydullösung durch übermangansaures Kali sind nicht neu. Denn, nachdem ich, wie Herr Zimmermann citirt, vor etwa 20 Jahren **) zuerst andere Sulfate auf ihre rectificirende Wirkung mit geringem Erfolg geprüft hatte, kam ich, durch andere Erfahrungen und Schlüsse geführt, wie Ihm entgangen ist, bald darauf, das Mangansulfat diesbezüglich zu untersuchen und habe die jetzt von neuem bestätigte Wirkungsweise des Mangansulfates schon damals in ihrem ganzen Umfange festgestellt, ingleichen die mindere des Manganchlorürs, und darüber berichtet.***)

Diese Erscheinung, so wie viele andere analoge erklärte ich aus dem allgemeinen Princip, dass in Flüssigkeiten zusammen gelöste, gegenseitig indifferente Stoffe häufig untereinander activ werden können durch andere in derselben Flüssigkeit vor sich gehende chemische Umsetzungen. Ich nannte dies nach dem Vorgange Bunsen's: »chemische Induction«. So wird der in Wasser gelöste, gegen Zinnchlorür ziemlich inactive Sauerstoff activ, wenn dieses Salz (natürlich in salzsaurer Lösung) durch Kaliumpermanganat oder Chromsäure in Zinnchlorid übergeführt wird. (Inducirte Reduction.) Ferner wird Chromsäure gegen Weinsteinsäure activ, wenn gleichzeitig die Oxydation von Eisenoxydul in derselben Flüssigkeit vor sich geht. (Inducirte Oxydation.) Für die Hemmung der Chlorentwickelung bei FeO : : KMnO$_4$ †) in salzsaurer Lösung durch schwefelsaures Manganoxydul war meine Erklärung: Durch FeO : : KMnO$_4$ wird auch HCl : : KMnO$_4$ inducirt, in Folge dessen Chlor frei. Dieses wird durch eine reichliche Menge

*) Diese Zeitschrift **21**, 108.

) Poggendorff's Ann. **118, 48.

***) Poggendorff's Ann. **119**, 225 u. 226.

†) A : : B bedeutet: Reaction von A gegen B.

von schwefelsaurem Manganoxydul schnell genug aufgenommen, das damit in schwefelsaures Manganoxyd übergeht, aber alsbald von Eisenoxydul wieder zu schwefelsaurem Manganoxydul reducirt wird. Noch leichter würde natürlich Chlor durch Eisenoxydul, wenn dieses in grosser Menge vorhanden wäre, aufgenommen werden, aber dasselbe ist ja die zu untersuchende Substanz und immer nur in kleiner Menge gelöst.

Solche Inductionen können ganz paradoxe Vorgänge hervorrufen; so z. B. dass Chromsäure nicht mehr als Oxydationsmittel, sondern als Reductionsmittel erscheint, wie in folgendem Fall. Man löst einige Gramm Brechweinstein in Wasser und fügt Salzsäure bis zur bleibenden Klärung, dann etwas Eisenchlorid und Ferridcyankalium hinzu. Diese Stoffe reagiren nicht auf einander. So wie man aber einige Cubikentimeter Chromsäure- oder Kaliumpermanganat- (zehntel-) Lösung hinzufügt wird die Flüssigkeit blau. Es entsteht also Berlinerblau durch Reduction von Eisenchlorid oder von Ferridcyankalium oder von beiden auf die entsprechende Ferroverbindung. Dies erklärt sich so: Durch CrO_3 :: Sb_2O_3 wird CrO_3 :: T inducirt, durch letztere Reaction wiederum $\bar{T}$ :: $FeCl_3$ oder T :: $FeCy_6K_3$. Möglicherweise bildet sich auch durch Oxydation von Weinsteinsäure ein Körper, der stärker reducirend wirkt als Weinsteinsäure selber, wozu es genug Analogien, z. B. die Vorgänge bei der nassen Versilberung, gibt. Man kann den Versuch auch dahin modificiren, dass man anfänglich Eisenchlorid oder Ferridcyankalium fort lässt, und das fehlende *nach* dem Chromsäurezusatz beifügt, auch Antimonoxyd durch arsenige Säure ersetzen. Weinsteinsäure aber darf nicht fehlen, oder muss durch eine ähnlich wirkende organische Substanz ersetzt werden.

Wie bemerkt, werden nicht bei *jedem* Uebergang einer Ferro- in Ferri-Verbindung vorhandene organische Körper in Mitleidenschaft gezogen. *Sauerstoff* abgebende Körper scheinen von ungleich stärkerer Wirkung hierin zu sein als *Halogene* abgebende. So habe ich später gefunden, aber nicht publicirt, dass Eisenoxydul in schwefelsaurer Lösung (Salzsäure verlangsamt die Reaction) durch Goldchlorid unter Anwendung der Tüpfelprobe auch bei Gegenwart grosser Mengen von Weinsteinsäure ebenso genau titrirt werden kann, wie durch Chromsäure nur bei völliger Abwesenheit organischer Substanzen. Auch Brom- und Chlorwasser liefern mit Eisen in weinsteinsauren Lösungen so genaue Resultate als man bei der Inconstanz jener Flüssigkeiten erwarten darf.

Endlich möchte ich als Reminiscenz, die sich an letztere, in ihren

Details nicht aufbewahrte Versuche knüpft, noch hinzufügen, dass auch $MnO : : CrO_3$, in verdünnten Lösungen sonst indifferent, durch Zusatz von phosphoriger Säure activ wird (nicht durch Phosphorsäure), also durch $H_3PO_3 : : CrO_3$, wie sich auch aus der dabei auftretenden braunen bis violetten, nach einiger Zeit verschwindenden Färbung der Flüssigkeit schliessen lässt.

Bochum, im Januar 1882.

Bemerkungen zu dem Aufsatz des Herrn Kissling „Bestimmung des Nicotins im Tabak".

Von

G. Dragendorff.

In dem erwähnten Aufsatze*) spricht Herr Kissling u. A. über eine Methode, welche er mit meinem Namen bezeichnet. Ich kann nicht umhin, gegen diesen Missbrauch desselben zu protestiren und zu bemerken, dass die von Kissling vorgeführte Methode schon im Jahre 1862 von Mayer**) zur Nicotinbestimmung verwendet worden ist. Aus diesem Grunde habe ich sie in der »chemischen Werthbestimmung«, auf welche sich Herr Kissling mehrfach beruft, ausdrücklich als Methode Mayer's und das als Reagens benutzte Kaliumquecksilberjodid stets als Mayer's Reagens bezeichnet. Da Herr Kissling die gleichfalls erwähnte Methode Wittstein's nicht nur nach meiner »Werthbestimmung« sondern nach der Originalpublication im 11ten Bande der pharm. Vierteljahresschrift citirt hat, so hätte ihm wohl kaum entgehen dürfen, dass sich in demselben Bande dieser Zeitschrift eine Uebersetzung des oben erwähnten Mayer'schen Aufsatzes befindet.

Aber Herr Kissling verschweigt weiter, dass Alles, was ich in meiner »Werthbestimmung« über das Titriren von Nicotin durch Kaliumquecksilberjodid sage, soweit es nicht Mayer angeht, unter Berufung auf einen anderen Autor vorgebracht wird, welcher, veranlasst durch eine gestellte Preisfrage, vollkommen selbstständig gearbeitet und seine Beobachtungen 1872 zuerst in der »phar-

*) Diese Zeitschrift **21,** 64 (1882).

) Americ. Pharm. Journ. **35, 20.

maceutischen Zeitschrift für Russland«*) und dann als »Magister-Dissertation«**) veröffentlicht hat. »Auch das Nicotin wurde von Zinoffsky genau in der beim Aconit beschriebenen Weise..... titrirt«, sind die ersten Worte, mit welchen ich den Abschnitt über die Bestimmung des Nicotins einleite. »Bei einer Reihe von Controlversuchen mit reinem Nicotin bekam Herr Zinoffsky folgende Resultate« sage ich, wo ich seine Versuche, den von Mayer angegebenen Wirkungswerth des Kaliumquecksilberjodides gegen Nicotin zu controliren, anführe; endlich »Herr Zinoffsky fand in einer schlechten Sorte russischen Tabaks...«, wo von seinen Versuchen der Ermittelung des Nicotins im Tabak die Rede ist. Ich habe hier, wie überall im bezeichneten Werke, sehr genau unterschieden zwischen Versuchen, welche ich selbst und welche Andere angestellt und für welche demnach auch Andere die Verantwortung zu übernehmen haben.

Herr Kissling verschweigt weiter, dass, wie ich in der Vorrede ausspreche, ich in meiner »Werthbestimmung stark wirkender Droguen« namentlich solche Methoden berücksichtigen wollte, welche in Apotheken und eventuell auch bei Revisionen derselben zur Ermittelung des Gehaltes von Droguen und aus diesen angefertigten pharmaceutischen Präparaten Anwendung finden können, d. h. Methoden, welche keinen all zu grossen Apparat und keinen grossen Zeitaufwand in Anspruch nehmen. Nur im Hinblick hierauf habe ich die Methode Mayer's verwandt, von der ich natürlich weiss, dass sie, wie ich auch in anderen Fällen im erwähnten Buche mehrfach hervorhebe, nicht zur völlig exacten, sondern nur zur approximativen Bestimmung gebraucht werden kann.

Wenn Herr Kissling mich darauf aufmerksam macht, dass ich »merkwürdigerweise ganz übersehen, dass alle fermentirten Tabake Essigsäure enthalten«, so scheint er »merkwürdigerweise« nicht zu wissen, dass in Apotheken fermentirter Tabak zur Anfertigung von Extractum, Vinum, Tinctura, Essentia Nicotianae etc. nicht gebraucht wird. Weil mich bei Abfassung des mehrfach erwähnten Buches nur unfermentirter Tabak etwas anging, so habe ich auch nur Titrirungen mit Auszügen aus letzterem vorgeführt. Der russische Tabak, welchen Zinoffsky verbrauchte, wird hier unfermentirt, ungeschnitten von den Bauern gekauft.

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland **11**, 43 u. 74; vergl. namentlich p. 82 ff.

**) Die quantitative Bestimmung des Emetins, Aconitins und Nicotins. Dorpat 1872.

Herr Kissling meint weiter, dass im Tabak »noch andere organische Säuren, wie Aepfelsäure, Citronensäure etc. vorkommen, die vielleicht auch störend wirken«. Ich kann ihn hier wieder auf die erwähnte Abhandlung Zinoffsky's verweisen, wo es heisst, dass Aepfelsäure und die sonstigen nicht alkaloidischen Bestandtheile des Tabaks durch Mayer's Reagens nicht gefällt werden. Würde übrigens auch eine geringe Menge von Essigsäure oder dergleichen in der Flüssigkeit sein, so würde es noch darauf ankommen, ob bei der vorliegenden Diluirung eine Störung eintritt oder nicht.

Herr Kissling macht endlich, wie es früher schon Kosutány gethan, darauf aufmerksam, dass er beim Titriren von Tabaksauszügen mit Kaliumquecksilberjodid das Ende des Versuches nicht habe ermitteln können, weil die Mischung nicht klar wurde. Für solche Fälle hatte schon Mayer empfohlen, einige Tropfen auf ein Uhrglas zu filtriren und einen Tüpfelversuch anzustellen, und auch ich habe auf diesen Handgriff gegenüber dem Einwand Kosutány's aufmerksam gemacht. Möglich, dass die Differenzen zwischen Herrn Kissling's und den hiesigen Erfahrungen zum Theil ihren Grund in der Verschiedenheit der benutzten Tabakssorten haben. Mehr noch aber kommt es doch wohl darauf an, dass gewisse Bedingungen, welche aus der Arbeit Zinoffsky's ersichtlich sind, eingehalten werden müssen. Angaben über die zum Gelingen des Versuches erforderliche Concentration sind bei Letzterem einzusehen; ebenso wurde von ihm der Nachweis geführt, dass zur völligen Abscheidung des Nicotinquecksilberjodids ein Ueberschuss der Mayer'schen Solution nöthig ist. Zinoffsky brauchte zur Fällung des Nicotins noch ein mal so viel Jodid, wie später im Niederschlage wiedergefunden wurde. Dass Zinoffsky ausserdem empfohlen hat, die Tabaksauszüge zunächst mit Weingeist herzustellen und nach Verdunsten des letzteren und Wideraufnahme des Restes in Wasser zu titriren, will ich hier gleichfalls noch hervorheben. Ganz besonders ist aber, um klare Filtrate zu erlangen, bei Tabaksauszügen die Menge der Schwefelsäure von Einfluss und es muss ein gewisses Quantum dieser — bei manchen Tabakssorten mehr wie Zinoffsky vorschreibt — in freiem Zustande in der Flüssigkeit vorhanden sein.

Ein empfehlenswerther Schwefelwasserstoff-Entwickelungs-Apparat.

Von

Clemens Winkler

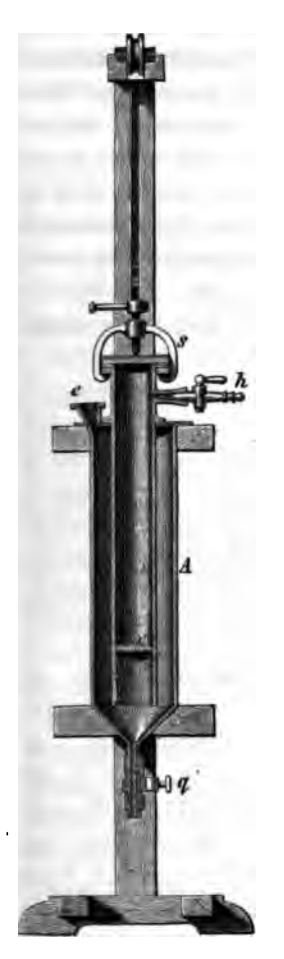
in Freiberg, Sachsen.

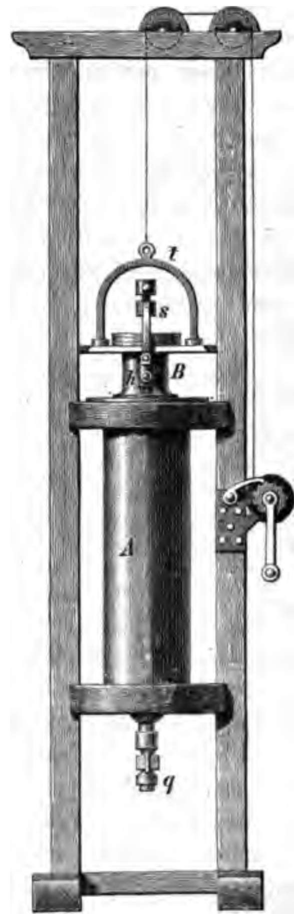
Vor mehreren Jahren*) empfahl ich die Anwendung eines geeignet construirten, bleiernen Apparates zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in beliebig starkem und beliebig andauerndem Strome, wie solche sich in grösseren Laboratorien nöthig macht. Es hat dieser Apparat an vielen Orten Eingang gefunden und sich als recht zweckmässig erwiesen, nur habe ich an demselben die Erfahrung machen müssen, dass er keine genügende Ausnutzung der Säure gestattet und, namentlich bei Anwendung von Salzsäure, im Laufe der Zeit Undichtheiten erleidet, die nicht allein zu namhaftem Gasverlust, sondern sogar zu Vergiftungsgefahr führen können. Gleiches ist bei allen Apparaten zu befürchten, die dauernd unter Druck stehen und deshalb bin ich bestrebt gewesen, einen nach dieser Richtung verbesserten und möglichst wenige Dichtungsstellen aufweisenden Schwefelwasserstoff-Entwickelungs-Apparat zu construiren. Derselbe ist in meinem Laboratorium seit $1^1/_2$ Jahren unausgesetzt in Anwendung und hat sich so ausgezeichnet bewährt, dass ich nicht anstehe, denselben zu allgemeinster Benutzung zu empfehlen.

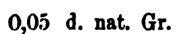
Die Einrichtung dieses verbesserten Schwefelwasserstoff-Entwickelungs-Apparates ist aus der nebenstehenden Fig. 30 ersichtlich. Ein starkes, hölzernes Gestell trägt den bleiernen Cylinder A, welcher zur Aufnahme der Säure dient und der oben mit der seitlichen Einfüllöffnung e versehen ist, während er unten erst in eine conische Verjüngung, dann in einen bleiernen Stutzen ausläuft. Dieser für gewöhnlich durch einen starken Kautschukschlauch und den eisernen Schraubenquetschhahn q geschlossene Rohrstutzen dient zum Ablassen der erschöpften Flüssigkeit in eine sich anschliessende Rohrleitung und von da in die unterirdische Schleusse. In gedachtem Cylinder lässt sich mittelst Kette und Zahnkurbel der engere Bleicylinder B mühelos auf und nieder bewegen und dieser ist vom Roste r ab nahezu seiner ganzen Höhe nach mit groben Stücken von Schwefeleisen gefüllt. Mittelst eines Bordes setzt er sich fest auf die Decke des Cylinders A auf, in seinem oberen

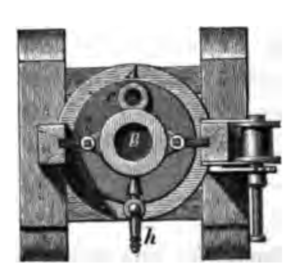
*) Diese Zeitschrift **15**, 285.

Fig. 30.






0,05 d. nat. Gr.



Theile trägt er den zur Abführung des entwickelten Gases dienenden Hahn h, unten ist er offen, oben durch eine starke Kautschukplatte geschlossen, gegen welche sich mit Hülfe der Schraube s eine gleichgrosse Eisenscheibe fest anpressen lässt, wodurch vollkommene und dauernde Dichtung erreicht wird. Der in zwei, in die Säulen des Holzgestelles eingelassenen Führungen gehende Bügel t endlich fasst den Cylinder B an seinem oberen Bord und ermöglicht sein bequemes Auf- und Niederlassen mittelst Kette und Zahnrad.

Der Abzugshahn h steht durch einen etwa meterlangen, weichen Kautschukschlauch zunächst mit zwei bleiernen Waschflaschen in Verbindung, deren

erste zur Reinigung des Gases dient, während sich in der zweiten die Herstellung eines trefflichen, unter dem Druck der in A befindlichen Flüssigkeitssäule gesättigten Schwefelwasserstoffwassers vollzieht, welches durch eine am Boden des Waschgefässes angebrachte Tubulatur abgelassen werden kann. Aus diesem tritt das Gas in die mit Haupthahn versehene Gasleitung über und gelangt schliesslich in den von einem Glasgehäuse umgebenen Operationsraum, in welchem sich die Vertheilungshähne befinden. Es empfiehlt sich, diese beim Gebrauche gänzlich zu öffnen und den Gasaustritt durch angesetzte Schraubenquetschhähne zu regeln, wodurch vollkommene Constanz desselben erreicht wird und man auch bei Volldruck die feinste Regulirung herbeizuführen im Stande ist.

So lange der Apparat functioniren soll, lässt man den Cylinder B gänzlich in die in A enthaltene Säure eintauchen, so wie die Abbildung dies veranschaulicht; soll der Gasstrom unterbrochen werden, so schliesst man den Hahn h ab und zieht den inneren Cylinder empor, was im Augenblicke und ohne merkliche Kraftanstrengung geschehen ist. Aller Druck ist nun beseitigt, jeder Gasverlust, jede Gefahr ausgeschlossen und doch kann man die Gasentwickelung durch erneutes Niederlassen des Cylinders B sofort wieder in Gang setzen.

Die Schwefeleisenfüllung des Apparates beträgt gegen 5 *kg* und wird zeitweilig durch Nachtragen ergänzt. Der Cylinder A fasst 16 *l* Schwefelsäure von 15 ⁰ B. und es wird diese durch Mischung von $1^3/_4$ *l* Schwefelsäure von 66 ⁰ B. mit $14^1/_4$ *l* Wasser hergestellt. Die Anwendung von Salzsäure ist nicht anzurathen, weil diese das Blei sehr merklich angreift. Auf die Säure giesst man eine dünne Schicht Petroleum, um der Belästigung durch Abdunstung von Schwefelwasserstoff vorzubeugen. Bei Einhaltung des gedachten Verdünnungsverhältnisses wurde ein Auskrystallisiren von Eisenvitriol niemals beobachtet, während die Ausnutzung der Säure nichts zu wünschen übrig liess.

Soll der Apparat gereinigt werden, so lässt man die Eisensulfatlösung durch den Quetschhahn q in die Schleusse abfliessen und öffnet darauf den oberen Verschluss von B, um das Schwefeleisen durch einen aus der Wasserleitung zugeführten Wasserstrahl gründlich abspülen zu können.

Der beschriebene Apparat ist, so wie die Abbildung ihn darstellt, in durchgängiger Löthung mit Blei und sonstiger trefflicher Ausführung,

zum Preise von 200 Mark von der Königl. Sächsischen Bleiwaarenfabrik Halsbrücke bei Freiberg in Sachsen zu beziehen.

Freiberg, chemisches Laboratorium der K. Bergakademie, den 12. Januar 1882.

Eine Methode zur Analyse des Senfs.*)

Von

Albert R. Leeds und **Edgar Everhart.**

Während des letzten Sommers hatten die Verfasser im Auftrage des Staates New-Jersey zahlreiche Analysen verschiedener Nahrungs- und Genussmittel auszuführen. Unter den untersuchten Gegenständen waren auch 30 verschiedene Proben von Senf, wie er in den Läden verkauft wird. Bei den Analysen wurde die in allen betreffenden Lehrbüchern mitgetheilte und besonders von Blythe und Hassall empfohlene Methode befolgt. Danach wird bekanntlich die Feuchtigkeit durch Trocknen bei 100—150^0 ermittelt, ferner zur Entdeckung einer Verfälschung mit Mineralstoffen der Aschengehalt festgestellt und ausserdem die Menge des Oeles bestimmt. Andere Verfälschungen werden nur qualitativ nachgewiesen.

Bei diesem Verfahren wird namentlich der Bestimmung des Oeles Wichtigkeit beigemessen und aus ihr die in der Mischung vorhandene Menge Senf berechnet. Blythe gibt folgende Formel zur Berechnung der in einer Mischung von Mehl und Senf enthaltenen Quantität Senf. In dieser Formel bedeutet x die Menge des Senfs, y die gefundene Quantität Oel.

$$\frac{33,9\,x}{100} + \frac{1,2\,(100-x)}{100} = y \text{ und}$$

$$\frac{36,7\,x}{100} + \frac{2\,(100-x)}{100} = y.$$

Diese Art der Analyse und Berechnung ist sicherlich recht geeignet, wenn der Mischung kein fremdes Fett zugesetzt, oder nichts von dem fetten Oele des Senfes extrahirt worden ist. Thatsächlich wird aber

*) In englischer Sprache eingesandt; in's Deutsche übersetzt von der Redaction.

häufig in Oel oder in Fett gebackenes Mehl dem Senf zugemischt, aus welchem ein Theil des ursprünglich darin enthaltenen fetten Oeles extrahirt worden ist. Ferner wird der Senf, ehe er in den Handel gelangt, häufig mittelst hydraulischer Pressen ausgepresst und verliert so 12—20 Procent seines Gehaltes an Oel. Es können deshalb nach der eben angeführten Methode befriedigende oder zuverlässige Resultate nicht erhalten werden.

Unseres Wissens ist bisher nur ein Versuch gemacht worden, den Senf in der Art zu analysiren, dass man die verschiedenen Bestandtheile desselben bestimmt. In seinem Buche über die Verfälschung der Nahrungsmittel*) empfiehlt Hassall eine theils directe theils indirecte Analyse. Seine Methode und die nach derselben erhaltenen Resultate findet man meistens in englischen und nichtenglischen Büchern und Zeitschriften angeführt.

Sein Gang der Analyse ist der folgende. Feuchtigkeit und Asche werden bestimmt wie gewöhnlich, ebenso das Oel durch Extraction mit Aether. Die Bestimmung des myronsauren Kalis stützt sich auf die bekannte Reaction desselben mit dem in dem Senfmehl enthaltenen Myrosin bei Gegenwart von Wasser. Man digerirt 40—50 Grains (2,5 bis 3,2 *g*) Senf 24 Stunden lang mit etwa 250 *cc* Wasser in einer wohlverstopften Flasche. Nach Verlauf dieser Zeit wird alles myronsaure Kali durch das Ferment Myrosin in Glykose, saures schwefelsaures Kali und Senföl (Rhodanallyl) zersetzt worden sein, im Sinne folgender Gleichung: $C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = C_6H_{12}O_6 + KHSO_4 + C_4H_5NS$. Nunmehr wird der Inhalt der Flasche destillirt, wobei alles Rhodanallyl mit den Wasserdämpfen übergeht. Um einem Verluste des flüchtigen Oeles vorzubeugen lässt man das Ende des Kühlers etwas in starkes Ammoniakwasser eintauchen. Wenn keine öligen Tropfen mehr übergehen, nimmt man die Vorlage weg und lässt sie stehen, bis sich das Rhodanallyl mit dem Ammoniak zu Thiosinnamin ($C_4H_5NSNH_3$) vereinigt hat. Die Lösung wird in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und aus der gefundenen Menge Thiosinnamin die in der Senfprobe vorhandene Menge myronsauren Kalis berechnet. Bis hierher entspricht die Methode allen Anforderungen, aber gegen den noch übrigen Theil lassen sich sehr ernste Einwendungen machen. Zur Bestimmung des Myrosins und des rhodanwasserstoffsauren Sinapins wird eine Probe des Senfs mit

---

*) Food: its adulterations and the methods for their detection by A. H. Hassall. London. Longmans, Green, and Co. 1876.

Natronkalk verbrannt um den Gesammtstickstoff zu ermitteln, eine andere Probe schmelzt man mit kohlensaurem Natronkali und Salpeter um den Gesammtschwefelgehalt zu bestimmen. Die in dem myronsauren Kali enthaltenen Mengen von Stickstoff und Schwefel werden von den ermittelten Gesammtmengen abgezogen und aus den Resten werden die entsprechenden Quantitäten Myrosin und rhodanwasserstoffsaures Sinapin berechnet. Die Cellulose wird aus der Differenz bestimmt.

Den ganzen Rest des Schwefels und die entsprechende Menge Stickstoff rechnet man auf rhodanwasserstoffsaures Sinapin um, den dann noch verbleibenden Stickstoff auf Myrosin. Da aber Myrosin etwa 1,6 Procent Schwefel enthält, so sind weitere Rechnungen nöthig. Derartige Berechnungen können eben so gut richtige als falsche Resultate geben, denn man hat eben so viel Recht den ganzen Rest des Schwefels zunächst auf Myrosin, oder den ganzen Stickstoff entweder auf Myrosin oder rhodanwasserstoffsaures Sinapin umzurechnen, als den Schwefel auf die letztgenannte Verbindung. Die Resultate können nicht nach den Regeln der Algebra berechnet werden, weil nur eine Gleichung vorhanden ist, die aber zwei unbekannte Grössen enthält. In einer der von ihm untersuchten Senfproben findet Hassall 31,686 Procent Myrosin und 5,714 Procent rhodanwasserstoffsaures Sinapin. Geht man von den von ihm ermittelten Zahlen für den Gesammtgehalt an Stickstoff und Schwefel aus, berechnet aber den ganzen Stickstoff zunächst auf Myrosin, so findet man 31,43 Procent Myrosin und 3,95 Procent rhodanwasserstoffsaures Sinapin.

Aus diesen Gründen machten wir den Versuch eine Methode zur Analyse des Senfs auszuarbeiten, welche durchweg directe, auf einer wirklichen Trennung und Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile beruhende Resultate liefert. Feuchtigkeit und Asche werden wie gewöhnlich bestimmt. Das Oel wird in folgender Weise mit Aether ausgezogen. Eine gewogene Menge des Senfs wird bei 105° getrocknet und vorsichtig in ein Faltenfilter gebracht, welches man dann in einen Trichter mit geraden Wänden bringt. Die Trichterröhre setzt man mittelst eines gut schliessenden Korkes auf ein theilweise mit Aether gefülltes, gewogenes Kölbchen, während man den Trichter andererseits mit einem aufsteigenden Kühler verbindet. Erwärmt man den Aether gelinde, so tritt der einfache Extractionsapparat (an dessen Stelle natürlich auch irgend ein anderer der vielen gebräuchlichen Extractionsapparate angewandt werden kann) in Wirksamkeit. Wenn alles Oel aus

dem Senf ausgezogen ist, nimmt man den Apparat auseinander, destillirt den Aether ab, trocknet die Flasche nebst Inhalt bei 100° und wägt. Die Gewichtszunahme gibt die Menge des Oeles an. Aus der von Oel befreiten Senfprobe entfernt man den anhängenden Aether durch Verdunsten, fügt dann an den Apparat statt des mit Aether beschickten Kölbchens ein eine Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol enthaltendes Kölbchen und setzt nun den Extractionsapparat neuerdings in Thätigkeit. Der verdünnte Alkohol löst sowohl das rhodanwasserstoffsaure Sinapin als auch das myronsaure Kali, das Myrosin dagegen coagulirt er und lässt es nebst der Cellulose ungelöst. Nachdem alles rhodanwasserstoffsaure Sinapin und myronsaure Kali extrahirt ist, spült man den Inhalt des Kölbchens in eine gewogene Platinschale, verdampft, trocknet bei 105° und wägt. Hierauf glüht man und wägt wieder. Aus dem zurückbleibenden schwefelsauren Kali berechnet man das myronsaure Kali und findet dann das rhodanwasserstoffsaure Sinapin aus der Differenz.

Nach der Extraction mit Alkohol enthält das Filter nur noch Myrosin und Cellulose nebst ein wenig Farbstoff. Man entfernt den anhängenden Alkohol durch freiwillige Verdunstung und behandelt dann Myrosin und Cellulose mit einer $^1/_2$ procentigen Sodalösung. Die das Myrosin enthaltende Lösung wird durch ein gewogenes Filter decantirt und der Rückstand noch einmal der gleichen Behandlung unterworfen. Man erhält dann alles Myrosin in Lösung. Die auf dem Filter gesammelte Cellulose wird getrocknet, gewogen, dann geglüht und die Asche gewogen und in Abzug gebracht.

Die das Myrosin enthaltende Lösung neutralisirt man annähernd mit verdünnter Salzsäure, fügt etwa 50 *cc* der Ritthausen'schen Kupfervitriollösung zu, neutralisirt dann genau mit verdünnter Natronlauge und lässt den schweren grünen Niederschlag, welchen die Kupfer-Myrosin-Verbindung bildet, sich absetzen. Derselbe wird dann auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 110° getrocknet und gewogen. Hierauf äschert man ein und wägt die Asche. Das Gesammtgewicht des Niederschlages, nach Abzug der Asche, ist gleich dem vorhandenen Myrosin.

Die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Analysen beziehen sich sämmtlich auf ein von H. K. & F. B. Thurber & Co. in New-York dargestelltes Mehl von braunem Senf. Die Analysen 1 und 2 wurden gleichzeitig ausgeführt. Später wurde von derselben Probe noch eine dritte Analyse gemacht.

	Mehl von braunem Senf		
	Procente		
	1	2	3
Feuchtigkeit	6,78	6,90	6,82
Myronsaures Kali	0,61	0,61	0,72
Rhodanwasserstoffsaures Sinapin .	10,97	11,19	11,21
Myrosin	28,45	28,70	28,30
Oel	29,22	29,21	29,19
Cellulose (aus der Differenz) . .	20,24	19,55	20,06
Asche	3,73	3,84	3,70
	100,00	100,00	100,00

In derselben Probe Senf wurde durch eine Verbrennung der Gesammtstickstoff zu 5,337 Procent, und durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali und Salpeter und Bestimmung der Schwefelsäure die Gesammtmenge des Schwefels zu 1,489 Procent bestimmt. Berechnet man aus obigen Analysen die im myronsauren Kali, rhodanwasserstoffsauren Sinapin und Myrosin enthaltenen Mengen Stickstoff und Schwefel, so erhalten wir 5,342 resp. 1,50 Procent. Berechnet man aus diesen Zahlen die Mengen der drei erwähnten Bestandtheile des Senfes nach Hassall, so erhält man folgende Procentgehalte:

Myronsaures Kali	0,61 %
Rhodanwasserstoffsaures Sinapin . .	10,71 «
Myrosin	28,52 «

In diesem Falle sind die so durch Rechnung erhaltenen Zahlen nahezu identisch mit den Zahlen der directen Bestimmungen. Aber die grössere Bequemlichkeit und Sicherheit der directen Methode und die beträchtlichen Irrthümer, welche möglich sind, wenn die Rechnung sich auf Resultate gründet, die nur sehr wenig von der Wahrheit abweichen, sprechen unserer Ansicht nach sehr zu Gunsten der directen Methode.

Das beschriebene Verfahren kann eben so gut bei mit Stärke oder Mehl verfälschtem Senf angewandt werden, wie bei reinem Senf. Nach dem Ausziehen des Oeles mit Aether und des rhodanwasserstoffsauren Sinapins und myronsauren Kalis mit Alkohol, kann man den Rückstand mit Malzaufguss oder mit verdünnten Säuren unter Druck behandeln um die Stärke in Glykose überzuführen, welche dann in gewöhnlicher Weise bestimmt wird.

Da wir zweifelhaft waren, ob Stärkemehl in verdünntem Alkohol wirklich ganz unlöslich sei, und in den Büchern nichts darüber finden

konnten, so führten wir zur Aufklärung des Sachverhaltes einen Versuch aus, indem wir Stärkemehl längere Zeit mit einer Mischung aus gleichen Theilen Alkohol und Wasser kochten. Die Flüssigkeit wurde siedend filtrirt und das Filtrat mit einigen Tropfen Jodlösung versetzt. Da keine Blaufärbung eintrat, so kann man Stärkemehl als unlöslich in verdünntem Alkohol ansehen. Seine Anwesenheit beeinträchtigt also auch die Genauigkeit der Bestimmung des rhodanwasserstoffsauren Sinapins und des myronsauren Kalis nicht.

Zur Butterprüfung.

Von

Dr. J. Munier.

Bald nach dem Bekanntwerden der Hehner'schen Butterprüfung*) wurden auch schon Stimmen laut, welche die von Hehner aufgestellte Grenze 87,5—88,0 % für die festen Fettsäuren bei reiner Butter als unzutreffend erklärten. Heintz, Bell, Kretzschmar, Fleischmann u. Vieth und Birnbaum erhielten für die festen Fettsäuren Zahlen zwichen 88,6 und 91,1 %. Durch diese Unsicherheit in den Grenzzahlen wird die Brauchbarkeit der Hehner'schen Probe wesentlich vermindert; hierzu kommt noch ein weiterer Umstand, nämlich der, dass die Menge des Auswaschwassers bei manchen Buttersorten beträchtlich grösser sein muss, als sie Hehner angibt, so dass selbst bei einer und derselben Butter die Summe der festen Fettsäuren um beinahe 2 % schwanken kann, je nachdem mehr oder weniger Wasser gebraucht wurde. Heintz hatte sogar eine Butter, die mit 7 *l* Wasser noch nicht vollständig ausgewaschen war! Mit Freude wurde daher die Modification der Hehner'schen Probe von E. Reichert**) begrüsst, der diesen Missständen dadurch abzuhelfen suchte, dass er die flüchtigen Säuren durch Destillation trennte. Die Hoffnung durch dieses Verfahren weniger schwankende Grenzzahlen zu erhalten, — nach Reichert und Anderen bewegen sich die Mengen, welche zur Sättigung der destillirten Säuren erforderlich sind, bei reiner Butter zwischen 13—14 *cc* $^{1}/_{10}$ Normal-Alkali — erweist sich jedoch nach meinen Untersuchungen leider ebenfalls als eine trügerische. Diese Untersuchungen wurden da-

*) Diese Zeitschrift **16**, 145.

) Diese Zeitschrift **18, 68.

durch veranlasst, dass beinahe alle der hiesigen Untersuchungsstation im Monat October zugegangenen Butterproben in Bezug auf ihre flüchtigen Fettsäuren eine auffallende Verminderung erkennen liessen. Auch Butter, die als sicher rein bekannt war, bestätigte diese Thatsache. Um nun einen genaueren Einblick in diese Schwankungen im Gehalte an flüchtigen Fettsäuren zu erlangen, wurde beschlossen ein ganzes Jahr hindurch jeden Monat einige als zweifellos rein bekannte Buttersorten zu prüfen. Zur Vergleichung mit den Resultaten, welche früher von Anderen mit der Hehner'schen Probe erhalten wurden, bestimmte ich auch die festen Fettsäuren.

Die Reichert'sche Probe führte ich in der Hauptsache nach den Angaben des Verfassers aus mit nur einigen unwesentlichen Abänderungen, welche sich jedoch bei den sehr zahlreichen hier ausgeführten Untersuchungen als zweckentsprechend erwiesen.

Die Butter wird auf dem Wasserbade geschmolzen und, nachdem die oberen Schichten durch Absitzenlassen klar geworden sind, auf ein warmes, trocknes Filter gegossen mit der Vorsicht, dass kein Wasser auf das Filter kommt. Von der klar filtrirten Butter wägt man alsdann 2,5 *g* in einem Kolben ab und versetzt sie mit 5 *cc* einer Auflösung von 20 *g* Aetzkali in 100 *cc* 70 procentigem Alkohol. Auf diese Weise verseift sich die Butter beim Erwärmen in der Zeit von wenigen Secunden. [Es ist vollständig überflüssig 20 *cc* Alkohol zur Auflösung des einen Grammes Aetzkali zu nehmen, da sich die Butter ihrer Hauptmenge nach doch erst dann verseift, wenn die alkoholische Lauge auf einen gewissen Concentrationspunkt gekommen ist.] Die letzten Reste Alkohol werden mittelst Hindurchsaugen von Luft entfernt, darauf die Seife in 50 *cc* Wasser gelöst, mit 20 *cc* Phosphorsäurelösung (4 Theile Phosphorsäure vom spec. Gewicht 1,1595 auf 6 Theile Wasser) zersetzt und unter Zusatz einiger Bimssteinstückchen destillirt. 50 *cc* filtrirtes Destillat werden alsdann mit $^1/_{10}$ Normal-Ammoniak titrirt. Die Anwendung der Phosphorsäure anstatt der Schwefelsäure empfiehlt sich, weil bei rascher Destillation, wenn z. B. der Gasdruck unversehens wächst, geringe Mengen Schwefelsäure überdestilliren können. —

Zu den hier verzeichneten Prüfungen wurden Buttersorten von 3 verschiedenen hiesigen Molkereien genommen. Da diese Anstalten ihren Milchbedarf von einer sehr grossen Anzahl Oekonomien beziehen, so standen mir gute Durchschnittsmuster zu Gebote. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind nun folgende.

Bezeichnung der Butter.	Anzahl der für die flüchtigen Fettsäuren verbrauchten cc $^{1}/_{10}$ Normal-Alkali.												
	1880.			1881.									
	Oct.	Nov.	Dec.	Jan.	Feb.	März	April	Mai	Juni	Juli	August 3.	August 17.	Sept.
I. Amsterdam'sche Molkerei	11,0	11,2	11,1	11,1	13,0	13,5	13,1	13,1	12,7	12,7	11,9	12,0	11,9
II. Rahmbutter-fabrik	11,2	11,4	10,8	10,9	12,3	13,5	13,1	12,8	12,7	13,8	13,2	—	11,8
III. Israelitische Molkerei	10,4	10,5	9,2	10,4	11,1	12,1	12,5	13,7	12,4	13,9	12,1	11,6	11,8
IV. Butter von Friesland	—	—	—	—	—	—	14,5	—	14,1	13,7	11,1	11,7	11,7
V. Butter von Hoheveen	—	—	—	11,0	—	—	—	13,9	13,5	12,8	11,8	—	11,5
VI. Butter v. einem Händler, im Juli bereitet	14,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1881.			1882.									
I.	11,8	—	10,7	12,2	12,3								
II.	12,1	—	—	12,3	12,2								
III.	11,3	—	11,0	a. 11,2 b. 10,9	12,5								
IV.	12,0	—	—	—	—								
V.	11,4	—	10,1	—	—								

	Procente feste Fettsäuren.											
	1880.			1881.								
I.	89,17	89,50	88,50	89,50	87,50	87,60	87,76	88,33	88,70	88,10	88,10	88,90
II.	89,10	89,68	88,86	89,65	89,10	87,80	87,96	88,86	88,56	86,60	87,30	88,80
III.	89,97	90,17	89,50	89,83	90,10	88,80	88,80	87,83	89,00	86,10	88,40	88,90
IV.	—	—	—	—	—	—	87,33	—	87,50	86,10	89,30	89,10
V.	—	—	—	89,60	—	—	—	87,96	88,20	88,06	88,80	88,70
VI.	86,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1881.											
I.	88,70	—	—									
II.	88,70	—	—									
III.	88,95	—	—									
IV.	88,50	—	—									
V.	89,10	—	—									

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, ist der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im October, November, December und Januar am niedrigsten, während der der festen entsprechend erhöht ist. Zu ähnlichen Resultaten in Bezug auf die letzteren kam auch schon früher Birnbaum.*) Derselbe erhielt von Butter, welche im Monat Juni dargestellt war, 87,43 % und für im October bereitete 89,3, 91,1 und 90,27 % feste Fettsäuren. — Im Februar zeigt sich plötzlich eine sehr merkliche Steigerung der flüchtigen Fettsäuren, die ungefähr bis August anhält, dann aber wieder stetig abnimmt. Die niedrigsten Zahlen bleiben beträchtlich hinter der von Reichert und Anderen festgestellten Grenze (12,5—14 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Alkali für gute Butter) zurück, so dass eine Butter die 10 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Alkali braucht, hiernach als schon mit circa 25 % fremdem Fett verfälscht anzusehen wäre. Wie oft mag wohl daraufhin ein ehrlicher Händler verdächtigt worden sein?

Um nun keinen zu grossen Spielraum für die Fälschung offen zu lassen, muss man für die verschiedenen Monate auch verschiedene untere Grenzen ansetzen. Also für August bis October 11 *cc*, für October bis März 10,0 *cc*, für März bis Mai 12,1 *cc* und für Mai bis August 12,4 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Alkali. Allerdings ist auf solche Weise bei der Beurtheilung von Butter eine gewisse Vorsicht nöthig, da man ja nicht immer sicher weiss, wann die betreffende Butter fabricirt ist, doch würde man z. B. gewiss nicht ungerecht sein, wenn man annimmt, dass eine Butter, die im Juni im Handel ist, nicht im Januar fabricirt wurde. —

Es wäre nun von grossem Interesse die Ursachen der Schwankungen in der Zusammensetzung der Butter kennen zu lernen. Soviel aus meinen Versuchen hervorgeht, ist die Nahrung jedenfalls weniger von Einfluss, denn das Ansteigen der flüchtigen Fettsäuren beginnt schon im Februar, wo die Kühe gewiss noch dasselbe Stallfutter haben, wie im December, während sie erst im April auf die Weide kommen. Dagegen fällt das Ansteigen der Fettsäuren mit dem Beginn der Laktationsperiode zusammen und ebenso die Abnahme mit der Beendigung derselben. Es bleibt jedoch nicht ausgeschlossen, dass nicht auch die Nahrung, besonders eine vermehrte Quantität, ja selbst die Temperatur, die Zusammensetzung der Butter in gewissen Grenzen ebenfalls verän-

*) Vergl. diese Zeitschrift 17, 289.

dern kann. Es scheint sich sogar aus den Untersuchungen von J. Weiske, M. Schrodt, B. Dehmel und Turner der Schluss ziehen zu lassen, dass alle Stoffe, welche das Trockengewicht der Milch erhöhen, also namentlich die Proteïnstoffe, die Zusammensetzung der Butter in günstiger Weise beeinflussen. So erzielten Weiske, Schrodt und Dehmel durch die Fütterung einer Ziege mit Fleischmehl für die festen Fettsäuren den niedrigen Gehalt von 84,94 %, während die Milchmenge von 739 *g* auf 1054 *g* und der Fettgehalt von 2,7 auf 3,14 % gestiegen war. Turner, der eine Kuh längere Zeit mit Oelkuchen fütterte, in der Absicht, die festen Fettsäuren auf ihren höchsten Punkt zu steigern, erhielt aus der so producirten Butter im Gegentheil die ebenfalls sehr niedrige Zahl 86,3 % für die festen Fettsäuren. Erwägt man, dass Oelkuchen, ganz abgesehen von ihrem Fettgehalte, ein sehr nahrhaftes, proteïnreiches Futter sind und dass demnach die betreffende Kuh bedeutend besser genährt wurde, als es sonst üblich ist, so erscheint das Ergebniss sehr natürlich. Verfüttert man dagegen Oelkuchen in normalem Quantum, so bleibt die Zusammensetzung der Butter unverändert, wie aus folgender Analyse meines Collegen J. C. Berntrop hervorgeht, der 11,2 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Alkali zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren aus Butter vom 3. Januar 1881, die unter derartigen Umständen gewonnen war, verbrauchte, eine Säuremenge, welche sich durchaus nicht unterscheidet von der in diesem Monat überhaupt bei anderen Buttersorten erzielten. Nach all diesem wäre es wohl wünschenswerth, wenn landwirthschaftliche Stationen die Frage entscheiden würden.

Vorliegende Untersuchung wurde unternommen auf Veranlassung des Herrn Inspectors G. H. Hoorn, Vorstand des hiesigen städtischen Laboratoriums zur Prüfung von Nahrungsmitteln etc.

Amsterdam, im Februar 1882.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Dr. **Kratschmer** in Wien.

Seit langer Zeit bediene ich mich zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette und ähnlicher Substanzen einer einfachen Vorrichtung mit gutem Erfolge.

In ein enges, nahezu capillares, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen wird die auf ihren Schmelzpunkt zu prüfende Substanz in geeigneter Weise eingebracht, nachdem sie darin erstarrt ist, ein Quecksilbertröpfchen aufgesetzt und hierauf auch das andere Ende des Röhrchens zugeschmolzen. In dem Augenblick, in welchem das starre Säulchen in der Röhre flüssig wird, sinkt der Quecksilbertropfen. An einem dicht neben dem Röhrchen angebrachten Thermometer wird die Temperatur, bei welcher die Verflüssigung eintrat, abgelesen. Der Versuch kann in dieser Art mit ein und derselben Probe beliebig oft wiederholt werden.

Trennung des Baryums von Strontium und Calcium durch neutrales chromsaures Kali.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

J. **Meschezerski.**

Diese von Smith herrührende,*) später auch von Fleischer**) vorgeschlagene, von Kämmerer***) bearbeitete und von Frerichs†) geprüfte Methode ist meinen Untersuchungen zu Folge wenig bequem und zwar aus folgenden Gründen.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **13**, 315 und Rose, Handbuch der analyt. Chemie 6. Aufl. vollendet von R. Finkener Bd. II p. 32.

) Diese Zeitschrift **9, 97.

***) Diese Zeitschrift **12**, 375.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **7**, 800 und 956; diese Zeitschrift **13**, 315.

1. Das chromsaure Strontium ist in Wasser und Essigsäure sehr schwer löslich. 1 Theil des Salzes löst sich bei 16° C. in 840 Theilen Wasser. Bei Anwesenheit überschüssiger Essigsäure gibt neutrales chromsaures Kalium selbst in verdünnten Lösungen von Strontiumsalzen beim Stehen, noch leichter in der Siedhitze, einen Niederschlag. Bei der Analyse einer Lösung von Baryum-, Strontium- und Calciumsalzen muss man dieselbe bis zu einem Gehalt von 0,5—1 % verdünnen, sonst könnte, selbst bei Anwesenheit eines grossen Ueberschusses von Essigsäure, ein Niederschlag von chromsaurem Strontium entstehen und zwar, unter im Uebrigen gleichen Bedingungen, am leichtesten aus einer Lösung von salpetersaurem Strontium, etwas weniger leicht aus einer Lösung von essigsaurem Strontium, am schwierigsten aus einer Lösung von Chlorstrontium.

2. Nach meinen Beobachtungen löst sich 1 Theil chromsaures Baryum in 23000 Theilen siedenden Wassers. In Essigsäure ist das Salz noch mehr löslich.

3. Das chromsaure Baryum hat eine grosse Neigung fremde Salze mit nieder zu reissen. Wahrscheinlich ist die auf diese Art erfolgte Verunreinigung des Niederschlages der Grund, warum Frerichs bei der Analyse von ihm künstlich zusammengesetzter Mischungen richtige Zahlen erhielt. Vermuthlich hat sich ein Theil des chromsauren Baryums im Wasser und der Essigsäure gelöst, dafür aber hat der Niederschlag von chromsaurem Baryum chromsaures Kalium aus der Lösung mit niedergerissen.

Alles in Allem genommen glaube ich, dass die besprochene Methode für quantitative Zwecke nicht geeignet ist, sich aber für qualitative Arbeiten mit Erfolg verwenden lässt.

Die Einzelheiten meiner Versuche und die nöthigen Belege habe ich im Journal der russischen chemischen Gesellschaft für 1882 veröffentlicht, wo dieselben nachgesehen werden können.

Institut für Landwirthschaft und Forstwirthschaft zu Nowo-Alexandria.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Ueber die Methoden und Untersuchungen der physikalischen Chemie hat O. Pettersson*) zwei längere Abhandlungen publicirt, in welchen er hauptsächlich die Bestimmung der thermischen Constanten von Körpern bei ihrem Schmelzpunkte bespricht. Da die in vieler Hinsicht sehr interessanten Arbeiten nicht wohl einen Auszug erlauben, so muss ich mich mit dem Hinweis auf dieselben begnügen.

Selbstthätige Auswaschvorrichtungen sind von M. Andreef**) und von L. Cohn***) angegeben worden.

Andreef lässt das Waschwasser aus einem grösseren Behälter durch ein dünnes Rohr auf den den Niederschlag enthaltenden Trichter fliessen. Wenn dieser bis zu einem gewissen Grade gefüllt ist, wird der Zufluss des Wassers unterbrochen. Dies geschieht bei der einen Form des Apparates mit Hülfe eines Elektromagneten, der seinen Anker anzieht und dadurch einen Kautschukschlauch zusammenpresst, welcher einen Theil der Wasserzuleitungsröhre bildet. Das Schliessen des den Elektromagneten erregenden Stromes wird durch einen in dem Trichter befindlichen Schwimmer bewirkt.

Bei einer anderen Modification des Apparates ist der Trichter an dem einen Arm eines Wagebalkens befestigt und sinkt in Folge dessen, sobald eine gewisse Menge Wasser darin ist, herab. Der Wasserbehälter ist hier ein birnförmiges Gefäss mit ziemlich enger oberer Oeffnung. Es kann aus demselben nur dann Wasser ausfliessen, wenn oben Luft zutreten kann. An die obere Oeffnung ist ein Rohr angesetzt, welches über dem zweiten Arm des Wagebalkens endigt. Sobald nun der Trichter genügend angefüllt ist und den ihn tragenden Hebelarm niederzieht,

*) Journ. f. praktische Chemie [N. F.] **24,** 129 und 293.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13, 2386.

***) Chemiker-Zeitung **5,** 951.

legt sich der andere Hebelarm von unten gegen das Luftzuleitungsrohr, schliesst dies ab und unterbricht dadurch das Ausfliessen des Wassers aus dem grossen Behälter.

Der Apparat von Cohn ist zum Auswaschen von auf Faltenfiltern befindlichen Niederschlägen bestimmt und beruht auf dem Principe der Extractionsapparate, wie sie z. B. zu Fettbestimmungen etc. vielfach vorgeschlagen worden sind. Der Trichter wird mittelst eines Korkes auf einen Wasser enthaltenden Kolben gesetzt und dann mittelst eines eben so grossen umgekehrten Trichters mit einem aufwärts gerichteten Kühler verbunden. Damit der durch die beiden Trichter gebildete mittlere Raum dicht ist, müssen die beiden Trichter gut auf einander abgeschliffen sein. Erhitzt man das Wasser des Kolbens zum Sieden, so steigt der Dampf durch die Faltenräume in die Höhe, condensirt sich, fliesst auf den Niederschlag*) und sickert in den Kolben zurück. Der Apparat hat vor anderen den Vortheil, dass heisses Wasser und zwar in nicht allzu grosser Menge zur Verwendung kommt. Dagegen erfordert er, dass das Sieden überwacht wird, indem sonst leicht mehr Wasser in den Trichter gelangt, als durch den Niederschlag abfliessen kann, und deshalb kann der Apparat eigentlich nicht als ein selbstthätiger bezeichnet werden. Ausserdem dürfte eine allgemeine Anwendung von Faltenfiltern bei der quantitativen Analyse doch nicht unbedenklich sein.

Eine neue Form der Spritzflasche, welche A. E. Johnson**) empfiehlt, kann ich hier nur erwähnen, da sie nur unwesentlich von schon bekannten Vorrichtungen (z. B. den in dieser Zeitschrift **19**, 74 besprochenen) abweicht.

Asbeststopfen für Verbrennungsröhren empfiehlt J. Flemming White.***) Dieselben werden hergestellt, indem man feinfaserige Asbestfäden mit Wasser anfeuchtet, die Masse in die cylindrische Höhlung eines Stahlmörsers (wie er zur Zerkleinerung von Mineralien angewandt wird)†) bringt und dann den Stempel des Mörsers mit Hülfe eines

*) Damit die Tropfen nicht alle an derselben Stelle auftreffen, ist eine besondere Vertheilungsvorrichtung angebracht, bezüglich deren ich auf das Original verweise.

) Chem. News **44, 213.

***) Americ. chem. Journ. **3**, 151.

†) Siehe R. Fresenius Anleit. z. quant. Analyse 6. Aufl. Bd. 1, S. 48.

Schraubstockes fest einpresst. Nach einigen Stunden trocknet man den noch in dem Cylinder befindlichen Stopfen auf dem Sandbade, nimmt ihn dann aus dem Mörser und glüht ihn über dem Gebläse. Die so hergestellten Stopfen sollen luftdichten Abschluss gewähren, sich mit einem gewöhnlichen Korkbohrer bearbeiten lassen und bieten den Vortheil nicht zu verbrennen. Da sie auch sonst nicht leicht angegriffen werden, so empfiehlt sie der Verfasser auch zum Verschluss von Flaschen, die Kork und Kautschuk angreifende Substanzen enthalten.

Ueber Schalen und Trichter aus Papier-maché habe ich in dieser Zeitschrift **21**, 249 berichtet. In der Pharmaceutischen Centralhalle*) sind neuerdings, ohne Angabe des Autors, Versuche über die Verwendbarkeit resp. Widerstandsfähigkeit dieser Gefässe mitgetheilt worden. Nach denselben halten die Gefässe ein Erhitzen auf dem Wasserbade sehr wohl aus, durch fette und Mineral-Oele, durch verdünnte Säuren, sowie durch Lösungen von kohlensaurem Natron und anderen Salzen wird der Lack, auch bei längerer Einwirkung, nicht angegriffen. Aether und Alkohol von 96 % wirken bei kürzerer Berührung nicht merklich auf den Lack ein, in längerer Zeit aber erweichen sie den Lack. Aetzende Alkalien wirken dagegen sehr energisch, so färbt sich z. B. selbst eine nur 4procentige Natronlauge beim Eingiessen in eine solche Schale sofort gelbbraun und löst in kurzer Zeit ziemlich viel von dem Lack auf. Demnach erscheinen die Apparate für viele Zwecke sehr wohl anwendbar, doch können sie natürlich nicht in allen Fällen statt Glas- oder Porzellangefässen gebraucht werden.

Weingeistlampe. In dieser Zeitschrift **12**, 291 hat Fr. Mohr darauf aufmerksam gemacht, dass die gewöhnlichen Petroleumrundbrennerlampen, wenn man sie mit Spiritus speist, sehr bequem und praktisch als Heizlampen verwendbar sind. Neuerdings empfiehlt auch G. Münder**) dieselben und schlägt vor, um ein Zurückschlagen der Flamme gänzlich zu verhindern, in den inneren Canal des Brenners ein Stückchen Messinggaze zu legen.

Einen Universalgasbrenner beschreibt Paul Gebhardt.***) Derselbe lässt sich sowohl als Gebläse, wie auch als einfacher Bunsen'scher Brenner verwenden und trägt gleichzeitig einen das Stativ bildenden

*) Pharm. Centralhalle [N. F.] **2**, 390.

) Chem. Zeitung **5, 709.

***) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **1**, 403.

Ring zum Aufstellen der zu erhitzenden Gegenstände. Da etwas principiell neues an dem Apparat nicht hervorzuheben ist, so verweise ich bezüglich der Details auf die Originalabhandlung.

Ein Löthrohr mit constantem Luftstrom, welches A. Koppe*) angegeben hat, unterscheidet sich nur in der äusseren Anordnung von den früher von Dupré und Joseph Rabs vorgeschlagenen Formen, über welche in dieser Zeitschrift **13**, 444 berichtet worden ist.

J. J. Hesz**) hat ein Löthrohr construirt, dessen Spitze von einem doppelten Mantel umgeben ist. In den äusseren Mantelraum führt ein seitliches Rohr, aus welchem wie bei den Wasser- oder Dampfstrahlapparaten Luft mitgerissen wird. Durch diesen verstärkten Zug soll die Hitze der Flamme erheblich gesteigert werden.

Auf das Vorkommen von Arsen und Vanadin im käuflichen Aetznatron macht Ed. Donath***) aufmerksam. In Bezug auf den Arsengehalt erinnere ich nur daran, dass, wie bereits mehrfach constatirt, seit der Verarbeitung stark arsenhaltiger Schwefelkiese fast alle Producte der Leblanc-Sodafabrikation häufig einen mehr oder weniger grossen Arsengehalt zeigen.

Auf die Anwesenheit des Vanadins wurde der Verfasser durch die Beobachtung aufmerksam, dass eine Natronlauge beim Sättigen mit Schwefelwasserstoffgas eine intensiv rothviolette Färbung annahm. Diese rothe Flüssigkeit versetzte er, nach dem Filtriren, mit verdünnter Schwefelsäure und erhielt einen Niederschlag, welcher bei Prüfung mit der Boraxperle eine in der äusseren Flamme gelbe, in der inneren grüne Perle ergab. Der Niederschlag hinterliess beim Glühen an der Luft einen rothgelben Rückstand, der sich in Ammon mit gelber Farbe löste. Diese Lösung färbte sich, nachdem sie mit Salzsäure schwach angesäuert war, mit Galläpfelauszug blauschwarz. Aus diesen Reactionen schliesst der Verfasser auf die Gegenwart von Vanadin. Nach einer annähernden Bestimmung soll die Menge der vorhandenen Vanadinsäure 0,014 % betragen haben.

Da mir zufällig ein Natronhydrat zu Gebote stand, bei welchem ebenfalls beobachtet worden war, dass seine Lösung beim Sättigen mit Schwefel-

*) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **1**, 380.

) Chemiker-Zeitung **5, 1020.

***) Dingler's pol. Journal **240**, 318.

wasserstoffgas roth wurde, so wiederholte ich die Versuche Donath's und erhielt ebenso wie er die auf Vanadin deutenden Reactionen.

Diese Verunreinigung ist, wenigstens wenn man aus dem Natronhydrat Schwefelnatrium darstellen will, nicht unbedenklich, denn sie kann leicht zu Irrthümern Anlass geben, wenn man das Schwefelnatrium zur Trennung der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung ausgefällten Schwefelmetalle benutzen will. W. F.

Eine Verunreinigung der Bleiglätte und des essigsauren Bleioxyds durch schwefelsauren Kalk hat Schlagdenhauffen*) in mehreren Fällen constatirt, in denen er die genannten Reagentien bei der Analyse von Pflanzentheilen anwandte, um die durch Bleiverbindungen fällbaren Körper abzuscheiden. Es enthielt nämlich das Filtrat des Bleiniederschlages so viel schwefelsauren Kalk, dass er nicht gut aus der Pflanze stammen konnte. Die Untersuchung der Reagentien ergab bei 3 Proben Bleiglätte Verunreinigung mit 0,35, 0,80 und 1,15 % und in verschiedenen Proben essigsauren Bleioxyds mit noch grösseren Mengen (bis zu 4,44 %) schwefelsaurem Kalk, der wohl nur unabsichtlich bei der Herstellung in das Präparat gelangt war, aber doch zu erheblichen Irrthümern hätte führen können.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Ueber das Sauerstoffspectrum liegt von A. Paalzow und H. W. Vogel**) eine Abhandlung vor, auf welche ich hier nur verweisen kann.

Eine Bestimmung des Kaliums hat F. Mohr***) auf die volumetrische Ermittelung des Chlors in dem abgeschiedenen Kaliumplatinchlorid gegründet. Nach seinen Angaben wird das Kaliumplatinchlorid mit dem doppelten Gewicht oxalsauren Natrons zusammengeschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und in der Lösung das Chlor maassanalytisch bestimmt.

*) Journ. de Pharmacie et de Chimie [5 sér.] **3**, 397. — Archiv d. Pharm. [3 R.] **19**, 155.

) Ann. d. Phys. u. Chemie **13, 336.

***) Diese Zeitschr. **12**, 137.

Neuerdings schlägt nun L. L. de Koninck*) vor, die vollständige Ueberführung des in dem Kaliumplatinchlorid enthaltenen Chlors in eine leicht lösliche, zur Titration geeignete Chlorverbindung so zu bewerkstelligen, dass man in die heisse wässerige Lösung des Kaliumplatinchlorids Magnesium einträgt. Unter Wasserstoffentwickelung schlägt sich neben metallischem Platin Magnesiahydrat nieder. Das Chlor wird in dem sich ergebenden neutralen Filtrate mit salpetersaurem Silberoxyd unter Benutzung von chromsaurem Kali als Indicator titrirt.

Ueber die Trennung und Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid hat David Lindo**) eine umfassende Abhandlung veröffentlicht.

Er empfiehlt für den Fall, dass nur Chlornatrium neben Chlorkalium zugegen ist, folgendes Verfahren:

Die abgewogene ungefähr 10 procentige Lösung, mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, wird mit einer abgemessenen Menge einer Lösung von Platinchlorid versetzt, welche so viel metallisches Platin enthält, dass dessen Gewicht das Doppelte der Summe des vorhandenen Chlorkaliums und Chlornatriums beträgt. Man dämpft nun auf dem Wasserbade eben zur Trockne ein, lässt die Schale noch weitere 2 bis 3 Minuten auf dem Wasserbade,***) entfernt sie dann und behandelt den Rückstand mit 20 *cc* 98 procentigem Alkohol. Die alkoholische Flüssigkeit wird durch ein nach dem Vorschlag von Gooch †) in einem durchlöcherten Platintiegel befindliches Asbestfilter abgesaugt und der Niederschlag durch Decantation 3 bis 4 mal mit kleinen Mengen Alkohol von derselben Stärke ausgewaschen. Bei dem Auswaschen ist zu beachten, dass man das Kaliumplatinchlorid jedesmal ordentlich in dem Alkohol aufrühre und bei dem Decantiren Sorge trage, dass keine nennenswerthen

*) Revue universelle des Mines, de la Metallurgie, etc., Tome 9, No. 2, Mai und April, 1881. — Chem. News **44**, 144.

) Chem. News **44, 77, 86, 97, 129.

***) Lindo macht von der schon von Precht (diese Zeitschrift **18**, 520) erkannten Eigenschaft des Natriumplatinchlorids Gebrauch, sich entwässert leichter in absolutem Alkohol zu lösen. Er warnt aber vor zu langem Erhitzen, da Versuche ihn gelehrt haben, dass Natriumplatinchlorid selbst bei Gegenwart von überschüssigem Platinchlorid sich nicht klar, sondern unter Zurücklassen einer sehr geringen Menge Chlornatrium in Alkohol löste, wenn die eingedampften Chloride mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt worden waren.

†) Diese Zeitschrift **19**, 333

Antheile des Niederschlags auf das Asbestfilter kommen. Das fast vollständig in der Schale verbliebene Kaliumplatinchlorid zerreibt man unter Alkohol sehr sorgfältig mit einem am einen Ende verdickten Glasstab zu so feinem Pulver, dass sich keine Krystalle mehr mit dem Glasstabe fühlen lassen, decantirt den Alkohol, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn noch 2 bis 3 mal mit Alkohol aus. *) Das so gereinigte Kaliumplatinchlorid wird nach dem Trocknen bei 130° C. gewogen und nach dem Verhältniss 100:30,56 auf Chlorkalium berechnet. **)

Die von dem Verfasser ausgeführten Bestimmungen des Chlorkaliums neben zwischen 20 und 50 Procent wechselnden Mengen von Chlornatrium ergaben im Mittel von 19 Versuchen 100,04 Procent.

Nach der von Tatlock ***) mitgetheilten Methode zur Bestimmung des Kaligehaltes erhielt Lindo bei Anwendung reinen Chlorkaliums im Mittel von 10 Versuchen 99,765 Procent. †) Der Verfasser bestätigt die Angabe Zuckschwerdt's und West's ††), dass das wässerige Filtrat, welches sich bei dem Verfahren Tatlock's durch Ausziehen des Kaliumplatinchlorids mit Platinchlorid ergibt, auf Zusatz von genügend Alkohol nach längerem Stehen einen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid liefert.

Das Kaliumplatinchlorid ist nach Lindo in einer halbgesättigten Lösung von Chlorammonium schwer löslich. †††) Von dieser Eigenschaft schlägt der Verfasser vor, Gebrauch zu machen, um bei Anwesenheit schwefelsaurer Salze abgeschiedenes Kaliumplatinchlorid zu reinigen. §) Zur Vermeidung des Verlustes, welcher durch die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in der Chlorammoniumlösung bedingt wäre, wird diese zuvor in der Kälte mit Kaliumplatinchlorid gesättigt. §§)

*) Die Menge des gesammten Filtrats betrug bei den Versuchen Lindo's ungefähr 60 *cc*.

**) Nach den Erfahrungen des Verfassers soll es nicht nothwendig sein, das bei 130° C. getrocknete Kaliumplatinchlorid im Exsiccator erkalten zu lassen, da es keine hygroskopischen Eigenschaften besitze.

***) Diese Zeitschr. **20,** 185.

†) Vergl. diese Zeitschrift **20,** 186.

††) Diese Zeitschr. **20,** 188.

†††) Ungefähr 0,0015 *g* Kaliumplatinchlorid in 10 *cc* der Chlorammoniumlösung.

§) Unter ähnlichen Umständen hat schon früher R. Finkener (diese Zeitschrift **6,** 213) eine concentrirte Salmiaklösung angewandt.

§§) Man bereitet die Lösung, indem man zu einer kalt gesättigten Lösung von Chlorammonium ein gleiches Volumen Wasser fügt und die Flüssigkeit unter

Seine Versuche führte Lindo mit einem Gemenge von 65 Theilen Chlorkalium, 25 Theilen krystallisirter schwefelsaurer Magnesia und 10 Theilen Chlornatrium aus.

Den nach Zusatz von überschüssigem Platinchlorid durch Abdampfen erhaltenen Rückstand befeuchtet er ohne Zerdrücken der Krystalle mit 98 procentigem Alkohol und wäscht, indem er ihn auf's Filter bringt, sorgfältig mit Alkohol von derselben Stärke aus. Die letzten Antheile des zum Auswaschen benutzten Alkohols giesst er wiederholt auf. Er behandelt nun den Niederschlag weiter, indem er 20 *cc* mit Kaliumplatinchlorid gesättigte Chlorammoniumlösung fünfmal und dann 25 *cc* 80 procentigen Alkohol zweimal durch den Niederschlag saugt. Die zum Auswaschen angewandten Flüssigkeiten verdrängt er schliesslich durch ein- bis zweimaliges Aufgiessen von 98 procentigem Alkohol und trocknet und wägt das Kaliumplatinchlorid in gewohnter Weise.

Die Bestimmung des Chlorkaliums ergab im Mittel von 10 Versuchen 99,99 Procent. Trotz dieser zufriedenstellenden Resultate bedarf die zuletzt besprochene Methode jedenfalls weiterer Bestätigung und vor allem genauer Begrenzung ihrer Anwendbarkeit.

Eine Methode zur Bestimmung des Kalis und Natrons in der Pottasche, welche jedoch voraussetzt, dass ausser den Carbonaten der Alkalimetalle keine anderen Bestandtheile vorliegen, gründet H. Hager*) auf die verschiedene Löslichkeit der pikrinsauren Salze. Während ein Theil pikrinsaures Natron bei mittlerer Temperatur in 80 Theilen absolutem (98 bis 99 procentigem) Alkohol löslich ist, erfordert die gleiche Menge pikrinsaures Kali ungefähr 2500 Theile.

Zur Ausführung vermischt der Verfasser die kohlensauren Salze mit der vierfachen Menge Pikrinsäure, feuchtet mit etwas Wasser an, erwärmt und dampft auf dem Wasserbade ein. Die trockne Masse wird zu Pulver zerrieben, wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und so lange mit Alkohol von derselben Stärke ausgewaschen, bis sich beim Verdunsten der Waschflüssigkeit auf einer Glasplatte kein Rückstand mehr wahrnehmen lässt. Das so erhaltene pikrinsaure Kali **)

häufigem Umschütteln in einer Flasche, die einige Kaliumplatinchloridkrystalle enthält, aufbewahrt. Vor Anwendung muss die Lösung filtrirt werden.

*) Pharm. Centralhalle **22**, 225.

**) Der Verlust durch die Löslichkeit des pikrinsauren Kalis in Alkohol beträgt für 100 *cc* verbrauchten Alkohol 0,005 *g*.

wird bei 100° C. getrocknet und gewogen; sein Gewicht, durch 3,8 dividirt, zeigt die entsprechende Menge wasserfreies kohlensaures Kali an.

Um in dem alkoholischen Filtrate das Natron zu bestimmen, destillirt man den Weingeist ab, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und dampft zur Trockne ein. Das pikrinsaure Natron lässt sich von der beigemengten überschüssigen Pikrinsäure durch Ausziehen mit Benzol befreien. Das Gewicht des bei 100° C. getrockneten pikrinsauren Natrons, durch 4,736 dividirt, gibt das entsprechende wasserfreie kohlensaure Natron an.

Quantitative Belege theilt der Verfasser nicht mit.

Zur Trennung des Zinks vom Cadmium und zur Bestimmung des letzteren. Kupfferschläger *) hat versucht, das Cadmium dadurch niederzuschlagen, dass er Magnesiumblech in die Lösung der Sulfate, Acetate oder Chloride der beiden Metalle eintauchen liess. Es gelang ihm jedoch nicht auf diesem Wege befriedigende Resultate zu erzielen, indem einerseits sich Zink neben Cadmium ausschied, andererseits auch nach längerer Einwirkung Cadmium in Lösung blieb.

Mit gutem Erfolg wandte der Verfasser dagegen folgendes Verfahren an:

Die neutrale Lösung der schwefelsauren Salze wird durch Kochen von Luft befreit, in ein nicht fest verkorktes Gefäss gegeben und ein blanker Zinkstreifen in die Flüssigkeit gestellt. Nach beendeter Reaction filtrirt man das gefällte Cadmium ab, wäscht es zuerst mit ausgekochtem Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet es bei Luftabschluss und wägt es; zur Controle kann man den Gewichtsverlust des Zinkstreifens bestimmen.

Ueber die Bestimmungsformen des gefällten Schwefelkupfers. Die von Ulrici **) empfohlene Ueberführung des Niederschlags in ein Gemenge von Kupfersulfür und Kupferoxyd ***) durch Glühen bei beschränktem Luftzutritt hat schon Busse †) als unzulässig erkannt und auf die gleichzeitige Entstehung von Kupferoxydul und schwefelsaurem Salz hingewiesen.

A. Guard ††) hat nun auf's Neue die Angaben Ulrici's einer Prüfung unterworfen. In Uebereinstimmung mit Busse erklärt er das

*) Bull. soc. chim. de Paris **35**, 594.

) Journ. f. prakt. Chem. **107, 110. — Diese Zeitschrift **8**, 466.

***) Kupfersulfür und Kupferoxyd haben denselben Procentgehalt an Kupfer.

†) Diese Zeitschrift **17**, 55.

††) Scient. Americ. **45**, 357. — Chemiker-Zeitung **5**, 979.

Verfahren für nicht anwendbar zur Bestimmung des Schwefelkupfers, da das gebildete Kupferoxyd sich nach folgender Gleichung weiter zu Oxydul umsetzt:

$$2\,Cu_2S + 6\,CuO = Cu_2S + 4\,Cu_2O + SO_2.$$

Nach Hempel *) lässt sich das gefällte Schwefelkupfer durch Glühen in dem von ihm beschriebenen Gasofen mit Oxydationsvorrichtung vollständig in Oxyd überführen. Dasselbe glaubt T. Morrell **) zu erreichen, indem er den Niederschlag zuerst für sich, dann unter Zusatz von etwas salpetersaurem Ammon mehrmals vorsichtig über der gewöhnlichen Lampe glüht, oder indem er nach dem Befeuchten und Erwärmen des Schwefelkupfers mit wenigen Tropfen rauchender Salpetersäure gepulvertes kohlensaures Ammon zufügt und zwei- bis dreimal glüht.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zur Unterscheidung primärer, secundärer und tertiärer Alkohole und Alkoholradicale haben früher V. Meyer und L. Locher***) sehr charakteristische Farbenreactionen angegeben. Dieselben treten aber nur bei den Verbindungen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt ein. H. Gutknecht†) hat Versuche darüber angestellt, bis zu welchen Gliedern der Alkoholreihen die Reactionen noch zu beobachten sind. Er fand, dass die Reaction für secundäre Alkohole nur bei Propyl-, Butyl- und Amylalkohol eintritt, von den primären Alkoholen zeigt dagegen noch der Octylalkohol die Reaction und wahrscheinlich werden das auch noch höhere Glieder dieser Reihe thun. Es standen dem Verfasser aber zur Prüfung dieser Ansicht keine derartigen Verbindungen zur Verfügung.

Ueber Atropin, Daturin, Duboisin, Hyoscyamin und Hyoscin ist eine ganze Reihe von Abhandlungen von A. Ladenburg††) (zum Theil

---

*) Diese Zeitschrift **18,** 407.

) Amer. chem. soc. 1880, II, 145. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **13, 1886.

***) Diese Zeitschrift **14,** 371.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **12,** 622.

††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **12,** 941; **13,** 104, 254, 257, 380, 607, 909, 1549; **14,** 1870.

in Gemeinschaft mit G. Meyer) und von E. Schmidt*) erschienen, aus denen über den Zusammenhang dieser Alkaloide im wesentlichen Folgendes hervorgeht.

Die procentische Zusammensetzung aller dieser Körper ist dieselbe und zwar ergibt sich aus derselben die Formel $C_{17} H_{23} NO_3$. Nach den chemischen, physikalischen, krystallographischen und physiologischen Eigenschaften lassen sich nur drei selbstständige, von einander verschiedene Alkaloide**) unter den oben genannten Namen verstehen. Am besten wird man die Bezeichnungen Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin beibehalten, da das erst vor kurzem als besonderes Alkaloid aufgestellte Duboisin (aus Duboisia myoporoïdes) sicher mit Hyoscyamin identisch ist,***) und da man offenbar mit Daturin verschiedenartige Körper bezeichnet hat, denn es soll nach Ladenburg mit dem Hyoscyamin, nach Schmidt mit dem Atropin identisch sein.

Hinsichtlich des Vorkommens haben beide Autoren nachgewiesen, dass sowohl in den Wurzeln der Atropa Belladonna als auch in den Samen von Datura Stramonium Atropin und Hyoscyamin vorkommen. Auch in Hyoscyamus niger hat Ladenburg zwei Alkaloide nachgewiesen, das Hyoscyamin und das früher nicht bekannte Hyoscin.†) In der Duboisia myoporoïdes hat Ladenburg nur Hyoscyamin gefunden.

Die drei Alkaloide unterscheiden sich von einander hauptsächlich hinsichtlich des Schmelzpunktes, des specifischen Gewichtes und hinsichtlich ihrer Gold- und Platindoppelchloride.

1) Das Atropin krystallisirt in relativ schweren, glänzenden, spiessigen Krystallen, die bei 115—115,5° schmelzen, sein Golddoppelchlorid schmilzt bei 135—137° und krystallisirt in kleinen, glanzlosen

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 370; **14**, 154. — Liebig's Ann. d. Chemie **208**, 196.

) Nach einer Notiz von K. Kraut (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13, 165) ist vielleicht auch das Belladonnin mit einem dieser Körper identisch.

***) F. v. Müller und L. Rummel (Journ. of the chem. soc. **35**, 32) beschreiben jedoch das Duboisin als ein flüssiges, dem Nicotin ähnliches Alkaloid.

†) Der Name Hyoscin war ursprünglich von Höhn und Reichardt für das neben Hyoscinsäure aus Hyoscyamin beim Behandeln mit Salzsäure sich bildende Zersetzungsproduct vorgeschlagen worden, da aber nach Ladenburg's Untersuchungen die Hyoscinsäure und das Hyoscin dieser Autoren nichts anderes als Tropasäure und Tropin sind, so schlägt Ladenburg den jetzt bedeutungslos gewordenen Namen für das von ihm entdeckte Alkaloid vor.

Blättchen. Das Platindoppelchlorid bildet monokline Krystalle vom Schmelzpunkte 207—208°.

2) Das Hyoscyamin hat ein geringeres specifisches Gewicht, krystallisirt in kleinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 107° liegt. Mit Goldchlorid liefert sein salzsaures Salz eine Doppelverbindung, deren Krystalle einen prachtvollen Goldglanz besitzen, und welche bei 159° schmilzt.

Das Platindoppelchlorid weicht in seinem Schmelzpunkt nicht von der entsprechenden Atropinverbindung ab, dagegen krystallisirt es im triklinen System.

3) Das Hyoscin ist bis jetzt nur in Form eines farblosen, zähen Syrups erhalten worden. Es bildet ein Golddoppelchlorid, welches weniger löslich und weniger glänzend ist, als die entsprechende Hyoscyaminverbindung, und in breiten, gelben Prismen krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 196—198° liegt.

Von dem Platinchlorid ist nur angegeben, dass es in kleinen octaëdrischen, in Wasser und Aetheralkohol leicht löslichen Krystallen erhalten werden kann.

In seinem Verhalten gegen Reagentien zeigt das Hyoscin grosse Aehnlichkeit mit dem Hyoscyamin. In der verdünnten sauren Lösung des salzsauren Salzes erzeugt Kaliumquecksilberjodid einen hellgelben, amorphen Niederschlag, Quecksilberchlorid eine amorphe, manchmal auch ölige Abscheidung. Durch eine Auflösung von Jod in Jodkalium wird ein schwarzes, öliges Perjodid gewonnen. Ferrocyankalium gibt einen weissen, amorphen Niederschlag.

Das Hyoscin erhielt Ladenburg aus den bei der Darstellung des Hyoscyamins sich ergebenden Mutterlaugen und schied es durch Ueberführen in das Golddoppelchlorid, Umkrystallisiren, Zersetzen durch Schwefelwasserstoff, Fällen mit kohlensaurem Kali und Ausschütteln mit Chloroform ab.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Eine Modification der Varrentrapp-Will'schen Methode der Stickstoffbestimmung, welche auch bei Anwesenheit von Oxyden des Stickstoffs anwendbar ist, hat John Ruffle*) angegeben. Die-

*) Journ. of the chem. soc. 1881, p. 87.

selbe beruht auf der Anwendung einer Mischung von Natronkalk und unterschwefligsaurem Natron, durch welche eine kräftige Reductionswirkung hervorgebracht wird.*)

Der Verfasser verwendet zu seinen Verbrennungen ein eisernes Rohr von 56 *cm* Länge und 1,6 *cm* lichter Weite. Den Natronkalk stellt er her durch Eintragen von 56 *g* Marmorkalk in eine heisse Lösung von 160 *g* Natronhydrat in 160 *cc* Wasser, Eindampfen, Trocknen und Pulvern. 18 *g* solchen Natronkalks und 21 *g* krystallisirtes unterschwefligsaures Natron werden innig zusammen gerieben und bilden so eine Mischung, die aus 2 Aequivalenten Natronhydrat, 1 Aequivalent Kalk und 1 Aequivalent unterschwefligsaurem Natron besteht.

Von der zur Verbrennung bestimmten Substanz wendet der Verfasser 1—1,5 *g* an und mischt dieselbe zunächst mit 1 *g* eines Gemenges von gleichen Theilen Schwefelblumen und gepulverter Holzkohle.

Nun beginnt man mit dem Füllen der Röhre, indem man zuerst etwa 5 *g* der Mischung von Natronkalk und unterschwefligsaurem Natron einfüllt. Dann mengt man circa 30 *g* dieser Mischung mit der Substanz und füllt dies ein, hierauf den Rest des Natronkalkgemisches und zuletzt etwa 18 *g* reinen Natronkalk.**) Schliesslich bringt man einen losen Stopfen von Asbest in das Rohr, in welchem dann noch eine leere Strecke von etwa 20 *cm* Länge bleibt. Nachdem man in gewöhnlicher Weise die Vorlage mit titrirter Säure angefügt hat, beginnt man 10 *cm* hinter dem Stopfen mit dem Erhitzen, schreitet damit nach und nach fort bis der ganze hintere Theil der Röhre rothglühend ist und erhält ihn 10 Minuten auf dieser Temperatur. Dann nimmt man die Vorlage ab und titrirt.***)

Der Verfasser hat seine Methode mit sehr zufriedenstellendem Erfolge zur Stickstoffbestimmung in Nitroprussidnatrium, salpetrigsaurem

*) Vergl. auch den Vorschlag von Grete diese Zeitschrift **18,** 106 u. 486.

**) Der Verfasser legt besonderes Gewicht darauf, dass an dieser Stelle nicht etwa auch von dem mit unterschwefligsaurem Natron gemischten Natronkalk verwendet wird, weil sonst leicht Schwefelwasserstoff entweichen könnte.

***) Im Original findet sich keine Angabe darüber, dass nach beendigter Verbrennung ein Ammoniakrest aus dem Rohre in den Absorptionsapparat gesaugt werden soll, es würde dies auch bei dem eisernen, hinten offenbar geschlossenen Rohre wohl kaum möglich sein. Es kann demnach, den Belegen zu Folge, keine irgend erhebliche Ammoniakmenge mehr in dem Rohr bleiben. Die vollständige Ueberführung derselben wird jedenfalls durch die grosse Menge des aus dem unterschwefligsauren Natron gebildeten Wasserdampfes bewirkt. W. F.

Silberoxyd, Pikrinsäure, Natronsalpeter, Leinsamen, getrocknetem Fleisch, dem Trockenrückstand der Milch und Peruguano angewandt.

Bei der Analyse von künstlichen Düngern ist es zuweilen nöthig, vor dem eigentlichen Mischen mit Natronkalk und unterschwefligsaurem Natron die Substanz durch Behandeln mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron und Eindampfen zur Trockne in möglichst innige Berührung mit diesem Reductionsmittel zu bringen.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Bestimmung des Gerbstoffs empfiehlt A. Lehmann*) eine Methode, die der schon vor längerer Zeit von Franz Schulze**) angegebenen sehr ähnlich ist, und die nach dem Verfasser »ganz ausserordentlich übereinstimmende Resultate« liefert, so dass derselbe sie »allen anderen vorzieht«. Da es bei allen auf der Titrirung mit Leimlösung beruhenden Gerbstoffbestimmungen***) hauptsächlich darauf ankommt, dass man einen sich leicht zusammenballenden Niederschlag erhält und den Endpunkt gut erkennen kann, so will ich die von Lehmann eingehaltenen Verhältnisse kurz angeben, obgleich, wie erwähnt, das Princip der Methode nicht neu ist.

Eine Menge Substanz, deren Gehalt an Gerbsäure circa 0,2—0,6 *g* entspricht, wird wiederholt mit frischen Mengen heissen Wassers ausgelaugt; nach dem Erkalten bringt man die vereinigten Auszüge auf ein bestimmtes Volumen (etwa 100 oder 200 *cc*) und filtrirt durch ein trockenes Filter. Zu 10 oder 20 *cc* des mit der gleichen Menge kalt gesättigter Salmiaklösung versetzten Filtrates lässt man, unter beständigem Umrühren, aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette so lange Leimlösung zufliessen, als noch ein Niederschlag entsteht. Die Leimlösung wird bereitet durch Auflösen von 1 *g* Gelatine in 100 *cc* kalt gesättigter Salmiaklösung. Unter Beobachtung dieser Cautelen soll sich der Niederschlag stets gut zusammenballen und rasch absetzen. Um den Endpunkt zu erkennen, saugt man von Zeit zu Zeit einige Tropfen der überstehenden

*) Pharm. Zeitschrift f. Russland **20**, 321.

) Diese Zeitschrift **5, 455. Vergl. auch Salzer, diese Zeitschrift **7**, 70.

***) Ueber diese Methoden, speciell auch die von Fehling und G. Müller vorgeschlagenen, siehe Gauhe, diese Zeitschrift **3**, 125; Hallwachs, diese Zeitschrift **5**, 232; Cech, diese Zeitschrift **7**, 132; Günther, diese Zeitschrift **10**, 354; Löwenthal, diese Zeitschrift **16**, 46.

Flüssigkeit durch ein kleines Filter in ein Glasrohr, spült dies von aussen mit Wasser ab und filtrirt die Flüssigkeit dann wieder auf mehrere Uhrgläser zurück. Die Flüssigkeit darf weder durch Zusatz von einem Tropfen Leimlösung, noch von einem Tropfen Gerbsäurelösung getrübt werden, wenn der Endpunkt erreicht ist. Zur Beobachtung geringer Trübungen stellt man die Uhrgläser am besten auf eine dunkle, blanke Unterlage. Zur Titerstellung der Leimlösung benutzt man eine Tanninlösung von bekanntem Gehalt.

Die Pikrinsäureverbindungen der Alkaloide hat H. Hager schon früher, wenigstens für die Chinaalkaloide, als zur Wägung besonders geeignet empfohlen.*) Die Methode ist dann von E. A. von der Burg**) in ihrer Anwendung auf reine Alkaloide und von O. Medin***) geprüft und brauchbar befunden worden. Neuerdings theilt Hager†) mit, dass sich die Methode auch zur Bestimmung von Nicotin, Brucin und Berberin eignet. Er gibt jetzt, sowohl für diese, als auch für die Chinaalkaloide, eine etwas von der früheren abweichende Verfahrungsweise an.

Man fällt am besten die schwach saure schwefelsaure Lösung bei einer 15° C. nicht übersteigenden Temperatur mit einem Ueberschuss von kalt gesättigter, wässeriger Pikrinsäurelösung, filtrirt auf ein vorher mit Pikrinsäurelösung getränktes Filter, wäscht mit der gesättigten Pikrinsäurelösung††) aus, presst den Niederschlag in dem Filter zwischen Fliesspapier, breitet das Filter aus und nimmt mit einem Messer oder Spatel den Niederschlag herunter. Man bringt ihn nun in ein gewogenes Schälchen und trocknet, anfangs bei 30°, dann bei 40—45°. Hager gibt diesem Verfahren gegenüber dem früheren Wägen mit dem Filter den Vorzug, weil dabei leichter eine zu starke Erwärmung soll eintreten können, und weil das Filter (bei dem jetzigen Verfahren) mit Pikrinsäure getränkt ist, deren Gewicht dem Niederschlag zugerechnet werden würde. Wie gross der Fehler werden kann, den die dem Niederschlag selbst anhaftende, aus der Auswaschflüssigkeit stammende Pikrinsäure veranlasst, darüber finden sich keine Angaben; zum Theil

*) Diese Zeitschrift **8**, 477.

) Diese Zeitschrift **9, 305.

***) Diese Zeitschrift **11**, 447.

†) Pharm. Centralhalle [N. F.] **2**, 399.

††) Früher war Wasser vorgeschrieben, doch soll dies nach der jetzigen Angabe Hager's zu viel auflösen.

wird er wohl dadurch compensirt, dass sich eine absolute Trennung des Niederschlages vom Filter nicht erreichen lässt.*)

Wenn die Temperatur beim Fällen und Auswaschen nur auf 16—20° steigt, so sollen die Resultate schon erheblich zu niedrig ausfallen.

Auf Coniin, Aconitin, Atropin, Veratrin, Codeïn, Strychnin, Morphin und andere lässt sich die Methode nicht anwenden.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und W. Lenz.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Hygienische Untersuchung der Luft in geschlossenen Räumen. Zur Bestimmung der Trockenheit benutzt Niedner**) eine gewöhnliche empfindliche Balkenwage, an deren einem Arme ein leichter, mit feinster Leinwand überspannter Rahmen von circa 1000 *qcm* Fläche hängt. Man befeuchtet die Leinwand, bestimmt das Gewicht und beobachtet, wieviel Wasser in einer bestimmten Zeit verdunstet, oder man zählt die Secunden, welche zur Verdunstung einer bestimmten Menge, etwa 0,5 *g* Wasser erforderlich sind. Nach den Versuchen Niedner's ist die Verdunstung des Wassers proportional der Trockenheit der Luft, wobei unter Trockenheit der Luft diejenige Zahl von Procenten relativer Feuchtigkeit zu verstehen ist, welche an der vollen Sättigung der Luft mit Wasserdampf noch fehlt. Die Verdunstung des Wassers bei verschiedenen Temperaturen ist proportional der Spannkraft des Wasserdampfes bei diesen Temperaturen, sowie proportional der vierten Wurzel der Luftgeschwindigkeit und umgekehrt proportional dem Barometerstande. Bei Beobachtungen in Schulzimmern wurden

*) Wenn man das Filter nicht, wie angegeben, vor dem Filtriren mit Pikrinsäurelösung tränkt, so setzt sich ein nicht zu vernachlässigender Theil des Niederschlages so fest in die Filterporen, dass er sich nicht entfernen lässt.

) Pharm. Centralhalle **22, 380.

beispielsweise bei Verdunstung von je 0,5 *g* Wasser durch die beiden Flächen des überspannten Rahmens, d. h. von 2000 *qcm* folgende Werthe erhalten:

No.	Temperatur ⁰ R	Relative Feuchtigkeit	Secundenzahl
1.	13,6	68,3 Proc.	244
2.	16,5	69,3 «	237
3.	13,7	52,4 «	174 etc.

Bei der Reduction der angegebenen Secundenzahlen auf 50 % Feuchtigkeitsgehalt und 12⁰ R. ergaben sich hierbei 138—142, im Mittel 139 Secunden.

Richtung und Geschwindigkeit vorhandener Luftströmungen ergeben sich, wenn man betreffenden Ortes Chlorammoniumdämpfe entwickelt. Die Richtung, welche die Wölkchen nehmen, ist leicht zu erkennen, und das Maass ihres Fortschreitens in gegebener Zeit eben so leicht mit Uhr und Metermaass festzustellen.

Bezüglich der von William Marcet*) angegebenen Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in ausgeathmeter Luft wird auf das Original Bezug genommen.

Wasseranalyse. Zur Entdeckung von Blei in Trinkwasser klärt Sidney Harvey**) $^1/_4$ *l* desselben (wenn nöthig) mit ein oder zwei Tropfen Essigsäure und schüttelt in einem Phillip'schen Fällcylinder mit einigen sehr kleinen Krystallsplittern von Kaliumbichromat. Bei Gegenwart von nur 1 Theil Blei in $3^1/_2$ Millionen Theilen Wasser entsteht hierdurch noch eine gelbe Trübung. Dieselbe setzt sich nach entsprechender Ruhe zu Boden, so dass das darüber stehende Wasser vollständig abgegossen, und der entstandene Niederschlag weiter untersucht werden kann. Die Anwesenheit schwefelsaurer Salze ist kein Hinderniss für die Entdeckung des Bleies in Wasser durch Bichromat.

Die Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser hat J. West-Knigths***) mit Hülfe der Brucin-Reaction auszuführen ge-

*) Journal of the Chemical Society **212**, 493.

) The Analyst **6, 141.

***) The Analyst **6**, 56. Nach William Johnstone (Chemical News **44**, 23) ist die Methode nicht neu, sondern nur eine Modification der von Edward Nicholson (Madras Monthly Journal of Medical Science for Mai 1871; Chem. News **25**, 89) früher angegegebenen Bestimmungsweise. Ich bemerke hierzu, dass die Arbeit Nicholson's, über welche in dieser Zeitschrift **12**, 93 berichtet

sucht. Das Verfahren erfordert: Salpeterlösung, 0,721 *g* KO, NO_5 in 1 *l* enthaltend (0,0001 *g* Stickstoff in 1 *cc* Lösung). Brucinlösung, 1 *g* Brucin in 100 *cc* Alkohol gelöst. Oxalsäure in kalt gesättigter Lösung. Rothe Vergleichsflüssigkeit; 10 *cc* der Salpeterlösung werden in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit 3 *cc* Brucinlösung befeuchtet, ungefähr 6 Tropfen Oxalsäurelösung zugefügt und vorsichtig zur völligen Trockne eingedunstet. Der Rückstand wird auf dem Wasserbade in wenig destillirtem Wasser gelöst und die Lösung zu 100 *cc* aufgefüllt. Diese Lösung soll eine gesättigt (bright) rothe Färbung besitzen, ohne orange oder braunen Schimmer, selbst nach beträchtlicher Verdünnung. 1 *cc* derselben entspricht 0,00001 *g* Stickstoff als Nitrat.

Von dem zu prüfenden Wasser werden 10 *cc* in ähnlicher Weise wie oben (mit 0,5—2 *cc* Brucinlösung, 3—4 Tropfen Oxalsäure) behandelt. Es ist räthlich, nur einen geringen Ueberschuss der Brucinlösung anzuwenden, doch wenigstens etwa ein Aequivalent. Für den ersten Versuch kann 1 *cc* genommen werden, der in der Regel genügen wird; ist aber die erzielte Färbung ausgesprochen braun und mit der Vergleichsflüssigkeit unvergleichbar, so muss bis zur Erzielung eines zufriedenstellenden Resultates mehr Brucinlösung genommen werden. Ist im Gegentheil die Färbung eine sehr helle, so wird weniger anzuwenden sein. Die erhaltene rothe Flüssigkeit wird auf 50 *cc* verdünnt und mit Hülfe der Vergleichsflüssigkeit die in derselben enthaltene Salpetersäuremenge colorimetrisch ermittelt.

Whitley Williams*) bestimmt die Salpetersäure nach Reduction derselben mit Hülfe des Gladstone-Tribe'schen Kupferzinkpaares als Ammoniak. Das anzuwendende Zink soll rein sein und in Form von Blech oder sehr dünnen Tafeln benuzt werden. Durch Uebergiessen mit einer dreiprocentigen Kupfervitriollösung wird dasselbe mit einem Kupferüberzug versehen, welcher nicht zu dick sein soll, damit er sich beim Waschen nicht ablöst. Hat sich genug Kupfer abgesetzt, so ist das nasse Paar zum Gebrauche fertig. Nachdem dasselbe in der zur Herstellung verwendeten Flasche mit destillirtem Wasser gewaschen ist, wird

---

wurde, in ihren Zielen, sowie in den angewandten Mitteln doch ganz wesentlich von der West-Knigths'schen Publication abweicht. Uebrigens ist der Gegenstand bekanntlich schon vor Nicholson mehrfach bearbeitet worden, vergl. z. B. diese Zeitschrift **12**, 93; **20**, 337. W. L.

*) The Analyst **6**, 36.

zuerst mit dem zu untersuchenden Wasser nachgespült, die Flasche mit letzterem angefüllt, verkorkt und bei 30° C. einige Stunden stehen gelassen. Will man die Reaction beschleunigen, so kann man auf 100 *cc* Flüssigkeit ungefähr 0,1 *g* Kochsalz zugeben oder einige Minuten lang Kohlensäure durch das Wasser leiten, bevor dasselbe auf das Kupferzinkpaar gegossen wird; zu kalkreichen Wassern kann vorher auch ein klein wenig Oxalsäure gegeben werden. Nach der Digestion wird eine Probe des Wassers mit Schwefelsäure angesäuert und mit Metaphenylendiamin auf salpetrige Säure geprüft.*) Ist letztere nicht mehr nachweisbar, so hat vollständige Reduction der vorhanden gewesenen Salpetersäure (und salpetrigen Säure W. L.) stattgefunden, das Wasser wird vom Kupferzinkpaare abgegossen und, wenn trübe, absetzen gelassen. In dieser klaren Flüssigkeit bestimmt man das vorhandene Ammoniak nun colorimetrisch mit Nessler's Reagens. Die Menge des vor der Reduction im Wasser vorhanden gewesenen, sowie diejenige des aus vorhanden gewesener salpetriger Säure gebildeten Ammoniaks sind als Correcturen entsprechend in Abzug zu bringen. Die Bestimmung der salpetrigen Säure bewirkt Verfasser colorimetrisch mit Hülfe der oben citirten Griess'schen Metaphenylendiamin-Reaction.**)

Nach Thos. P. Blunt***) fällt man zweckmässig das Doppelte der vorgeschriebenen Wassermenge mit Oxalsäure aus und bestimmt alsdann in der einen Hälfte der durch Absetzenlassen in verschlossener Flasche geklärten Flüssigkeit das Ammoniak direct, in der anderen nach Behandlung mit dem Kupferzinkpaare, und zwar ohne vorherige Destillation, colorimetrisch mit Nessler's Reagens. Der Fehler, welchen Spuren durch die Oxalsäure absorbirten Ammoniaks eventuell verursachen, wird hierbei eliminirt.

Frank P. Perkins†) reducirt die Salpetersäure in etwas anderer Weise zu Ammoniak. In eine weithalsige 120 *cc*-Flasche wird ein rundes, völlig reines Platinblech vom Durchmesser der Flasche so gethan, dass dasselbe flach und lose am Boden derselben liegt. Die Mündung der Flasche wird mit einem unversehrten Kork verschlossen, der in einer Durchbohrung ein unten in eine feine Spitze ausgezogenes

*) Ueber Nachweis von salpetriger Säure mit Hülfe von Metaphenylendiamin (Metadiamidobenzol) vergleiche diese Zeitschrift **18**, 127.

) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **17, 370; **18**, 535.

***) The Analyst **6**, 202.

†) The Analyst **6**, 58.

Glasrohr trägt. Letzteres ist einige Zoll lang und gefüllt mit Perlen oder kleinen Glasstückchen. In die Flasche werden 100 *cc* des zu untersuchenden Wassers mit etwas ausgeglühtem Kochsalz und einem Knäuel Magnesium*) gethan. Sobald das Magnesium mit dem Platin in Contact getreten ist, entsteht ein elektrischer Strom, das Wasser wird zersetzt und etwa vorhandene Nitrate werden in Ammoniak übergeführt. Ueber Nacht ist das gesammte Magnesium aufgelöst. Nun wird der Kork und die Röhre, welche derselbe trägt, ab- resp. ausgespült und das Ammoniak nach einer der bekannten Methoden bestimmt.

Eine (von Dupré **) in Vorschlag gebrachte) Modification ***) des oben beschriebenen Willams'schen Verfahrens kann auch benutzt werden, um bei Bestimmung der organischen Substanzen in Trinkwasser nach Frankland's Methode †) die Anwendung von schwefliger Säure zur Zerstörung der Nitrate zu umgehen. Das erforderliche Zinkblech wird durch Kochen mit verdünntem kaustischem Alkali und Waschen mit angesäuertem Wasser gut gereinigt und durch Behandlung mit dreiprocentiger Kupfervitriollösung verkupfert. Das sorgfältig gewaschene Kupferzinkpaar wird in einer weithalsigen, zu verstöpselnden Flasche mit 1200 bis 1300 *cc* Wasser digerirt bis 100 *cc* der Flüssigkeit mit Metaphenylendiamin und Schwefelsäure binnen einer halben Stunde keine Gelbfärbung mehr geben. Alsdann wird in einem hohen Cylinder absetzen gelassen, und ein Liter der von Kupfer- und Zinkpartikelchen abgegossenen Flüssigkeit nach Zugabe von 1—2 Tropfen starker Sodalösung destillirt. Im Destillate bestimmt man das Ammoniak colorimetrisch und berechnet durch Abzug des im Wasser präformirten die Menge des der vorhanden gewesenen Salpetersäure und salpetrigen Säure entsprechenden Ammoniaks. Der Retorteninhalt ist frei von Stickstoff, mit Ausnahme des in organischen Verbindungen enthaltenen. Er wird auf etwa 200 *cc* abdestillirt, abgeschiedenes Calciumcarbonat durch Zusatz von etwas schwefliger Säure in Lösung gebracht, und die Flüssigkeit schliesslich auf dem Wasserbade in einer Schale zur Trocken verdunstet. Die Verbrennung dieses

*) Ein ungefähr 0,9 *m* langes Magnesiumband wird einfach um einen Glasstab zum Knäuel gewunden und letzterer durch Eintauchen in verdünnte Salzsäure und Waschen mit Wasser gereinigt.

) Chem. News **48, 69.

***) Chem. News **48**, 92.

†) Diese Zeitschrift **8**, 485.

Rückstandes geschieht nach dem Verfahren von Frankland und Armstrong.*)

Die Wirkung des übermangansauren Kalis auf Trinkwasser bei verschiedenen Temperaturen haben G. W. Wigner und R. H. Harland**) durch Versuche studirt, auf welche hier Bezug genommen wird, da dieselben noch nicht zum Abschluss gekommen sind.

Frederick Field***) constatirt die Abwesenheit jauchiger Zuflüsse bei Trinkwasser, indem er gleiche Volumina (50 *cc*) des zu untersuchenden Wassers und sehr verdünnter Platinjodidlösung †) mischt. Bleibt die klare, helle Rosafärbung der Flüssigkeit unverändert, so ist das Wasser nicht jauchig infiltrirt; eine Entfärbung ist jedoch nicht immer Beweis des Gegentheils. Die Rosafärbung einer verdünnten Platinjodidlösung wird zerstört durch Urin, Eiweiss, Speichel, Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Cyankalium, Sulfocyanide, Flüssigkeiten, in welchen Fleisch oder Vegetabilien gekocht haben. Dagegen bleiben Lösungen von Stärke, Rohr- oder Traubenzucker, Gummi, Dextrin, Gelatine, Glycerin, salpetriger Säure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Harnstoff, Harnsäure ohne Einwirkung auf Platinjodid.

Ueber die hygienische Bedeutung des Trinkwassers und über rationelle Principien für dessen Untersuchung und Beurtheilung hat Max Barth ††) eine interessante Abhandlung veröffentlicht, auf welche hier nur aufmerksam gemacht werden kann.

Eine Färbung der im Wasser lebenden Infusorien kann nach A. Certes †††) mittelst einer schwachen wässrigen Lösung von Cyanin (Chinolinblau) §) bewirkt werden. Dieser Farbstoff färbt

*) Diese Zeitschrift **8**, 485.

) The Analyst **6, 39.

***) Chemical News **43**, 180.

†) Sehr verdünnte Jodkaliumlösung, welcher auf 500000 Theile 1 Theil Platinchlorid zugemischt ist.

††) Schriften d. naturforschenden Gesellsch. z. Danzig **5**, 3; vom Verfasser eingesandt.

†††) Compt. rend. **92**, 425.

§) Dasselbe löst sich unvollkommen, jedoch sehr hinreichend in Wasser, um den Versuch gelingen zu lassen.

die Infusorien blassblau*), und zwar ohne dieselben zu tödten, was alle anderen, bisher angewendeten Tinctionsmittel thun.

Auf das Verfahren von Paul Munkácsy**) zur Bestimmung des Gasgehaltes in Trinkwasser kann hier nur aufmerksam gemacht werden, da dasselbe wesentlich Neues nicht enthält.

Die schädliche Wirkung des Röstwassers von Flachs und Hanf für die Fischzucht schreibt E. Reichardt***) dem durch die Analyse der gelösten Gase nachgewiesenen Mangel an Sauerstoff zu; die Fische müssen in solchem Wasser ersticken. Auch die Gegenwart faulender Substanz beeinträchtigt das animalische Leben einerseits direct, andrerseits durch Entziehung des für letzteres nothwendigen Sauerstoffs.

Bezüglich der »Instruction zur Wasseranalyse«†), welche von einer seitens der Society of Public Analysts in England ernannten Commission ausgearbeitet ist, sowie der im Moniteur scientifique (3. sér. **9**, 7) erschienenen französischen Uebersetzung des Werkchens von Wanklyn and Chapman über Wasseranalyse (5. Auflage) begnüge ich mich mit dem Hinweis auf die Originale.

Die aräometrische Methode zur Ermittelung des Fettgehaltes der Milch nach Soxhlet††) ist bekanntlich nur für Milch mit einem Gehalt von 2,07—5,12 % Fett bestimmt. Bei einem unter 2,07 % liegenden Fettgehalt (Magermilch) gelingt es häufig nicht, die Aetherfettschicht zur Abscheidung zu bringen.†††) Soll Magermilch nach Soxhlet's aräometrischer Methode untersucht werden, so muss man 200 *cc* derselben mit 0,4—0,5 *cc* Seifenlösung §) versetzen und nach

*) Die bei Tageslicht sehr sichtbare Färbung wird bei künstlichem Licht schwierig wahrgenommen, wenn es sich um sehr kleine Objecte handelt.

) Deutsche Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege **13, 242.

***) Repertorium d. analyt. Chemie **1**, 234.

†) The Analyst **6**, 127.

††) Diese Zeitschrift **20**, 452.

†††) F. Soxhlet, „Die Anwendung der aräometrischen Fettbestimmungsmethode für Magermilch“ Zeitschr. d. landw. Vereins in Bayern 1882 S. 18. Vom Verfasser eingesandt.

§) 15 *g* von der Masse einer Stearinkerze werden mit 25 *cc* Alkohol und 10 *cc* der für Ausführung der Bestimmung vorräthigen Kalilauge von 1,27 spec. Gew. einige Minuten im Wasserbade erhitzt bis Alles klar gelöst ist und mit Wasser zu 100 *cc* aufgefüllt. Sollte sich beim Stehen Seife abscheiden, so löst man dieselbe durch Erwärmen auf circa 30° wieder auf. Auch gallensaure Salze

Tabelle
angebend den Fettgehalt der Magermilch in Gewichtsprocenten
nach dem specifischen Gewicht der Aetherfettlösung bei 17,5° Cels.

Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec. Gew.	Fett %	Spec Gew.	Fett %
		25,0	0,37	**29**,0	0,74	**33**,0	1,10	**37**,0	1,47	**41**,0	1,87
21,1	0,00	25,1	0,38	29,1	0,75	33,1	1,11	37,1	1,48	41,1	1,88
21,2	0,01	25,2	0,39	29,2	0,76	33,2	1,12	37,2	1,49	41,2	1,89
21,3	0,02	25,3	0,40	29,3	0,77	33,3	1,13	37,3	1,50	41,3	1,90
21,4	0,03	25,4	0,40	29,4	0,78	33,4	1,14	37,4	1,51	41,4	1,91
21,5	0,04	25,5	0,41	29,5	0,79	33,5	1,15	37,5	1,52	41,5	1,92
21,6	0,05	25,6	0,42	29,6	0,80	33,6	1,15	37,6	1,53	41,6	1,93
21,7	0,06	25,7	0,43	29,7	0,80	33,7	1,16	37,7	1,54	41,7	1,94
21,8	0,07	25,8	0,44	29,8	0,81	33,8	1,17	37,8	1,55	41,8	1,95
21,9	0,08	25,9	0,45	29,9	0,82	33,9	1,18	37,9	1,56	41,9	1,96
22,0	0,09	**26**,0	0,46	**30**,0	0,83	**34**,0	1,19	**38**,0	1,57	**42**,0	1,97
22,1	0,10	26.1	0,47	30,1	0,84	34,1	1,20	38,1	1,58	42,1	1,98
22,2	0,11	26,2	0,48	30,2	0,85	34,2	1,21	38,2	1,59	42,2	1,99
22,3	0,12	26,3	0,49	30,3	0,86	34,3	1,22	38,3	1,60	42,3	2,00
22,4	0,13	26,4	0,50	30,4	0,87	34,4	1,23	38,4	1,61	42,4	2,01
22,5	0,14	26,5	0,50	30,5	0,88	34,5	1,24	38,5	1,62	42,5	2,02
22,6	0,15	26,6	0,51	30,6	0,88	34,6	1.24	38,6	1,63	42,6	2,03
22,7	0,16	26,7	0,52	30,7	0,89	34,7	1,25	38,7	1,64	42,7	2,04
22,8	0,17	26,8	0,53	30,8	0,90	34,8	1,26	38,8	1,65	42,8	2,05
22,9	0,18	26,9	0,54	30,9	0,91	34,9	1,27	38,9	1,66	42,9	2,06
23,0	0,19	**27**,0	0,55	**31**,0	0,92	**35**,0	1,28	**39**,0	1,67	**43**,0	2,07
23.1	0.20	27,1	0,56	31,1	0,93	35,1	1,29	39,1	1,68		
23,2	0,21	27,2	0,57	31,2	0,94	35,2	1,30	39,2	1,69		
23,3	0,22	27,3	0,58	31,3	0,95	35,3	1,31	39,3	1,70		
23,4	0,23	27,4	0,59	31,4	0,95	35,4	1,32	39,4	1,71		
23,5	0,24	27,5	0,60	31,5	0,96	35,5	1,33	39,5	1,72		
23,6	0,25	27,6	0,60	31,6	0,97	35,6	1,33	39,6	1,73		
23,7	0,25	27,7	0,61	31,7	0,98	35,7	1,34	39,7	1,74		
23,8	0,26	27,8	0,62	31,8	0,99	35,8	1,35	39,8	1,75		
23,9	0,27	27,9	0.63	31,9	1,00	35,9	1,36	39,9	1,76		
24,0	0,28	**28**,0	0,64	**32**,0	1,01	**36**,0	1,37	**40**,0	1,77		
24,1	0,29	28,1	0,65	32,1	1,02	36,1	1,38	40.1	1,78		
24,2	0,30	28.2	0,66	32,2	1,03	36,2	1,39	40,2	1,79		
24,3	0,30	28,3	0,67	32,3	1,04	36,3	1,40	40,3	1,80		
24,4	0,31	28,4	0,68	32,4	1,05	36,4	1,41	40,4	1,81		
24,5	0.32	28.5	0,69	32,5	1,05	36,5	1,42	40,5	1,82		
24,6	0,33	28,6	0,70	32,6	1,06	36,6	1,43	40,6	1,83		
24,7	0,34	28,7	0,71	32,7	1,07	36,7	1,44	40,7	1,84		
24,8	0,35	28,8	0,72	32.8	1,08	36,8	1,45	40,8	1,85		
24,9	0,36	28,9	0,73	32,9	1,09	36,9	1,46	40,9	1,86		

gutem Durchschütteln genau so verfahren, wie das früher *) für ganze Milch beschrieben ist. Auch hier muss man nach dem ersten kräftigen Schütteln $^1/_4$ Stunde lang nur ganz schwach schütteln, so dass sich die Aethertropfen in der Flüssigkeit vergrössern und sich nicht durch zu heftige Bewegung noch mehr vertheilen. In längstens 3—4 Stunden hat sich die Aetherfettschicht klar abgesetzt, und aus dem specifischen Gewicht derselben wird mit Hülfe der Tabelle S. 423 der gesuchte Fettgehalt gefunden.

Bezüglich der an diese Mittheilung sich anreihenden Bemerkungen von Preusse**) und von Soxhlet***) kann nur auf das Original verwiesen werden.

Analyse des Weins. Die bekannte Methode von Berthelot und Fleurieu†) zur Bestimmung des Weinsteins und der freien Weinsteinsäure im Weine hat nach J. Piccard††) den Uebelstand, dass die Krystallisation des Weinsteins keineswegs immer nach Wunsch eintritt. Will man sicher gehen, so muss man 10 *cc* Wein mit einigen Krystallen Kaliumacetat, zwei bis drei Tropfen Essigsäure, 25 *cc* Alkohol, ebensoviel Aether und einer Prise (mit Säure gewaschenen) Sandes versetzen. Das Ganze wird dreimal 24 Stunden in einen Eisschrank gestellt, währenddem von Zeit zu Zeit umgeschüttelt, schliesslich filtrirt und der abgeschiedene Weinstein nach bekannter Methode bestimmt. Auch bei Anwendung eines Eisschrankes bleiben 2 *mg* Weinstein in der Flüssigkeit gelöst.

Die Bestimmung der Bernsteinsäure†††) bewirkt R. Kayser§) indem er 200 *cc* Wein auf die Hälfte eindunstet, dann mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt und filtrirt; hierdurch wird die Weinsäure und besonders die Phosphorsäure entfernt.

lassen sich verwenden, um die ohne diesen Zusatz gallertartig erstarrende Masse zu verflüssigen; ölsaure Salze sind hierzu jedoch nicht geeignet.

*) Diese Zeitschrift **20**, 452.

) Erwiderung auf die in dieser Zeitschrift **21, 283 erwähnte Abhandlung Soxhlet's, Zeitschr. d. landw. Ver. in Bayern 1882 p. 22.

***) Gegenantwort auf die Erwiderung Preusse's, a. a. O. p. 24.

†) Diese Zeitschrift **3**, 216.

††) Archives des sciences physiques et naturelles [3. pér.] **6**, 267; vom Verfasser eingesandt. Vergl. übrigens hierzu diese Zeitschrift **21**, 195.

†††) Bezüglich Bestimmung der Bernsteinsäure in gegohrenen Flüssigkeiten vergleiche diese Zeitschrift **3**, 156; **14**, 203.

§) Repert. d. analyt. Chemie **1**, 210.

In das Filtrat wird zur Entfernung des überschüssigen Kalkes Kohlensäure geleitet, darauf zum Sieden erhitzt, aus dem neutralen Filtrate die Bernsteinsäure durch Eisenchlorid als basisch bernsteinsaures Eisenoxyd abgeschieden, letzteres mit 70procentigem Weingeist gewaschen, getrocknet, geglüht und das restirende Eisenoxyd gewogen. Der Berechnung soll folgende Zersetzungsgleichung zu Grunde gelegt werden: »$3\,CaC_4H_4O_4 + 2\,Fe_2Cl_3 + H_2O = 2\,Fe_2C_4H_4O_6 + C_4H_6O_4 + 3\,CaCl_2$.« Zwei Molecüle gewogenes Fe_2O_3 entsprechen danach drei Molecülen Bernsteinsäure. Ich bemerke hierzu, dass die Gleichung des Originales falsch ist. Richtig lautet dieselbe: $3\,Ca\,C_4\,H_4\,O_4 + Fe_2\,Cl_6 + 2\,H_2\,O = Fe_2\,(OH)_2\,(C_4\,H_4\,O_4)_2 + H_2\,C_4\,H_4\,O_4 + 3\,Ca\,Cl_2$.

Zur Bestimmung der Aepfelsäure *) hat Kayser **) die Methode Nessler's***) in der Weise modificirt, dass er 100 *cc* Wein auf die Hälfte eindunstet, mit Natriumcarbonat übersättigt, in einem graduirten Schüttel-Cylinder von 100 *cc* Inhalt mit 10 *cc* concentrirter Baryumchloridlösung versetzt, mit Wasser auf 100 *cc* auffüllt, tüchtig umschüttelt und sodann 12—24 Stunden stehen lässt. Von den Säuren des Weines bleiben hiernach nur Aepfelsäure und Essigsäure in Lösung. Letztere wird abfiltrirt, ein aliquotes Quantum des Filtrates (10—20*cc*) mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Hierbei verflüchtigt sich die freie Salzsäure und Essigsäure, während im Rückstand nur neutrale Chloride und freie Aepfelsäure bleiben, deren Menge nach dem Lösen in Wasser acidimetrisch bestimmt werden kann. Der Titrirung muss bei stark gefärbtem Weine eine Entfärbung mit Kohle vorausgehen.

Die Essigsäure bestimmt Kayser nach der Destillationsmethode.†) Zur Ausführung der letzteren benutzt C. H. Wolff††) den in Fig. 31 S. 426 abgebildeten Apparat. Der langhalsige Kolben A von 200 bis 220 *cc* Inhalt trägt im doppelt durchbohrten Gummistopfen ein Trichterrohr, dessen Kugelgefäss etwa 60 *cc* Inhalt besitzt und dessen unteres Ende bis in die Mitte des Kolbens hineinragt, sowie das nicht zu enge Ableitungsrohr. Der Kolben wird mit einer Anzahl gut ausgewaschener

*) Vergleiche diese Zeitschrift 7, 489.

**) A. a. O.

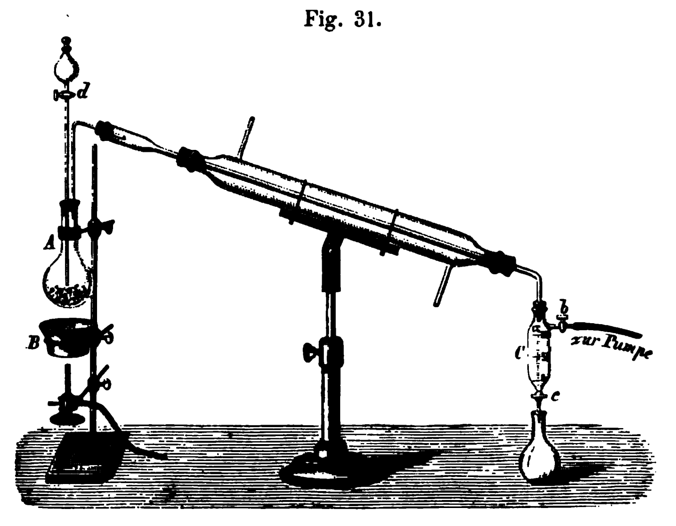
***) J. Nessler. „Der Wein" 1866.

†) Siehe diese Zeitschrift 18, 207.

††) Repert. d. analyt. Chem. 1, 213; vom Verfasser eingesandt.

und wieder getrockneter Bimssteinstücke beschickt. Das kupferne Wasserbad B enthält concentrirte Kochsalzlösung. Der mit Hülfe eines gut schliesenden Gummistopfens am Ende des nach unten gebogenen Kühlrohres befestigte Recipient C besteht aus einem cylindrischen Gefässe von circa 4 *cm* Durchmesser und circa 18 *cm* Länge, welches unten conisch zulaufend mit einem Geissler'schen Hahn verschlossen ist, dasselbe ist mit einer Theilung in $^1/_1$ *cc* bis 100 *cc* versehen und trägt oben seitlich angeblasen einen kurzen Rohransatz mit einem sehr gut schliessenden Geissler'schen Dreiweghahn, an welchem der zur Pumpe führende Gummischlauch befestigt ist. Zum Beginne der Operation werden in das Trichterrohr des Kolbens, nachdem der Hahn d ge-

Fig. 31.



schlossen, 50 *cc* des zu untersuchenden Weines gegeben, dann wird nach entsprechender Stellung des Dreiweghahnes b evacuirt. Ist das Maximum der zu erzielenden Verdünnung (700 bis 720 *mm*) erreicht, so stellt man b durch eine Vierteldrehung so, dass der Recipient abgeschlossen wird und Luft zur Pumpe treten kann, worauf diese abgestellt wird. Man schiebt jetzt das inzwischen erwärmte Kochsalzbad mit Lampe so in die Höhe, das die Kugel des Kolbens ganz eintaucht und öffnet langsam d. Der Wein fällt tropfenweise auf die Bimssteinstücke, und bei gut unterhaltener Kühlung tropft in demselben Maasse das Destillat nach C über. Ist aller Wein in A eingeflossen (worauf D geschlossen wird) und hat das Destillat im Recipienten nahe die Marke

50 *cc* erreicht, so entfernt man die Wärmequelle, lässt durch eine halbe Umdrehung von b Luft in den Apparat, und dann das Destillat in den unter c gestellten Kolben fliessen. Darauf wiederholt man die Operation in derselben Weise noch vier mal, nur mit dem Unterschiede, dass in das Trichterrohr a jetzt jedesmal 50 *cc* Wasser kommen. Das Gesammtdestillat (250 *cc*) wird mit $^1/_{10}$ Normalnatron und Lackmustinctur titrirt. *)

R. Ulbricht's**) »Beiträge zur Weinanalyse, V. Bestimmung des Zuckers« können, da die mit vielen Zahlen ausgestattete und sehr ins Detail gehende Arbeit sich im Referate nicht gut wiedergeben lässt, hier nur erwähnt werden.

Der Kaligehalt des Weines wird nach R. Kayser***) bestimmt, indem man 0,7 *g* krystallisirte Soda und 2,0 *g* Weinsäure in circa 100 *cc* Wein†) löst, 150 *cc* Alkohol von 92—94 Volumprocenten zufügt und 24 Stunden lang stehen lässt. Man sammelt den abgeschiedenen Weinstein auf einem kleinen Filter, wäscht mit so viel 50 procentigem Weingeist aus, dass das Filtrat 260 *cc* beträgt, bringt dann den Weinstein sammt Filter in das Becherglas zurück, in welchem die Fällung stattgefunden hatte, löst in heissem Wasser, bringt die Lösung auf 200 *cc* und titrirt 50 *cc* derselben mit $^1/_{10}$ Normalnatron. Nach des Verfassers Versuchen bleibt bei der Fällung des Weinsteins eine 0,004 *g* Kali entsprechende Menge desselben gelöst, welche bei der Berechnung als Correctur zu berücksichtigen ist.

Bezüglich des Schwefelsäuregehaltes reiner Weine, macht E. List††) die Angabe, dass deutsche weisse Weine aus dem Kgl. Hofkeller zu Würzburg, an deren Reinheit nicht zu zweifeln war, bis zu 0,08986 *g* Schwefelsäure (SO_3) im Liter enthalten hätten (letztere Zahl ist für einen 1878er Leisten festgestellt). In Südweinen wurde bis zu 0,11920

*) Der Apparat kann, ohne inzwischen gereinigt zu sein, für zwei bis drei Bestimmungen hinter einander gebraucht werden; auch kann derselbe zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Biere dienen. 50 *cc* eines durch Schütteln von Kohlensäure möglichst befreiten Bieres zeigten nach dieser Methode einen Gehalt von 0,0264 *g* Essigsäure = 0,0528 % ohne dass das Bier durch den Geschmack einen „Stich“ verrieth.

) Landw. Versuchsstationen **27, 81.

***) Repert. d. analyt. Chemie **1**, 258.

†) Rothwein oder stark gefärbter Weisswein wird zuvor durch Kohle entfärbt.

††) Repert d. analyt. Chemie **1**, 134; Weinlaube **13**, 391.

Schwefelsäure (Madeira) gefunden, ohne dass die Asche ihre stark alkalische Reaction eingebüsst hätte. In der That ist nach Auskunft des Kaiserlich deutschen Consulates zu Cette dieser hohe Gehalt durch das starke Zehren der dortigen Weine, welche man in Fässern an freier Luft lange Zeit hindurch (4 Jahre) der Sonne aussetzt und das in Folge dessen nothwendige häufige Auffüllen der Fässer hinreichend erklärt; die dortigen Chemiker sowohl wie Regierung und Gerichtshöfe nehmen für dergleichen reine Weine einen Gehalt bis zu 2 *g* schwefelsaures Kali im Liter an. E. Biltz*) betont neuerdings die bekannte Thatsache, dass weniger die Höhe des Schwefelsäuregehaltes**) in einem Weine denselben verdächtig erscheinen lässt gegypst zu sein, als die durch das Gypsen bewirkte Eliminirung des Weinsteines, durch welche der Wein eine unnatürliche Veränderung erleidet. Letztere manifestirt sich durch das Abnehmen bezw. Aufhören der alkalischen Reaction, welche normale Weinasche zeigt.

Eine Erhöhung des Schwefelsäuregehaltes in Weinen kann auch durch Zusatz von Alaun bewirkt worden sein. Zur Constatirung des letzteren muss man die Thonerdebestimmung in der Asche vornehmen. Louvet***) gibt als höchste Menge, welche er in ziemlich zweifellos reinen Weinen fand 8 *cg* (gewöhnlich unter 5 *cg*) Thonerde im Liter an. Hinsichtlich der von demselben benutzten Bestimmungsweise muss ich auf das Original verweisen, weil dasselbe Verbesserungen der üblichen Methoden nicht bringt.

V. Wartha's Methode zum Nachweis und zur Bestimmung der schwefligen Säure im Weine†) ist nach B. Haas††) insofern trügerisch, als auch notorisch reine Weine ein Destillat geben, welches die von Wartha als charakteristisch für schweflige Säure bezeichneten Reactionen (speciell die in Salpetersäure lösliche Trübung mit Silbernitrat) wahrnehmen lässt. Nach Untersuchungen von Leo Liebermann†††) ist der hier in Frage kommende Körper identisch mit Ameisen-

---

*) Repert. d. analyt. Chemie **1**, 162.

**) Hadelich hat in einem auf sehr gypsreichem Boden gewachsenen Weine nur 0,042 % Schwefelsäure gefunden, daneben jedoch einen Weinsteingehalt von 0,32 % (aus dem überschüssigen Kali der Aschenanalyse berechnet).

***) Repert. d. analyt. Chemie **1**, 123.

†) Diese Zeitschrift **20**, 458.

††) Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 154; vom Verfasser eingesandt.

†††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 437.

säure und macht Liebermann noch darauf aufmerksam, dass viele fette Säuren, z. B. Ameisensäure, Buttersäure, Valeriansäure, namentlich in alkoholischen Flüssigkeiten — und das Weindestillat ist eine solche — mit Silbernitrat weisse Niederschläge geben. Sogar Essigsäure thut dies in stark alkoholischer Lösung. Haas bestimmt schweflige Säure im Wein indem er 100 *cc* des zu untersuchenden Weines aus einem 400 *cc* fassenden Kochkolben im Kohlensäurestrom bis auf die Hälfte abdestillirt. Als Recipient dient ein mit 30—50 *cc* Jodlösung*) beschicktes Péligot'sches Rohr, dessen Kugeln circa 100 *cc* fassen. Vor Beginn der Operation wird der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt. Das Péligot'sche Rohr muss während derselben in ein mit Wasser gefülltes Gefäss getaucht sein; eventuell kann man auch die Dampfableitungsröhre kühlen. Nach Beendigung der Destillation wird die Jodlösung, welche selbstverständlich noch braun sein soll, in ein Becherglas gespült, mit etwas Salzsäure erhitzt und die gebildete Schwefelsäure wie gewöhnlich mit Baryumchlorid gefällt. Wein, welchen Verfasser in frisch geschwefelte Flaschen gefüllt hatte, enthielt, so untersucht, bis zu 0,0538 *g* schweflige Säure**) in 100 *cc*. Nimmt man die Destillation nicht im Kohlensäurestrom vor, so fallen die Resultate zu niedrig aus. 0,01212 % schweflige Säure vermögen nach dem Verfasser schon die Gährung lange Zeit zu verhindern. Leo Liebermann***) destillirt von einem auf schweflige Säure zu prüfenden Weine 15—20 *cc* ab, versetzt das durch gleich viel Wasser verdünnte Destillat mit einigen Tropfen Jodsäure†) und schüttelt dann mit Chloroform aus. Bei Gegenwart schwefliger Säure färbt sich letzteres violett. 2 *cc* einer Lösung, welche in 500000 Theilen einen Theil schwefliger Säure enthielt, gaben die Reaction noch deutlich. Ist die Menge der schwefligen Säure nicht zu gering, so kann die Reaction auch mit dem Weine direct gelingen. Nach einem zweiten, auch quantitative Bestimmung ermöglichenden Verfahren wird der Wein destillirt bis aller Alkohol übergegangen ist††).

*) 5 *g* reines sublimirtes Jod und 7,5 *g* Jodkalium im Liter enthaltend.

**) Die betreffende trockne Flasche war durch Verbrennen von Schwefel mit schwefliger Säure gefüllt, darauf halb mit Wein vollgegossen, verstöpselt und geschüttelt worden.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 439.

†) Die Reaction ist von Than schon 1860 zur titrimetrischen Bestimmung der schwefligen Säure benutzt worden.

††) Ob noch Alkohol überdestillirt, kann leicht an den Ringen (Schlieren) im Retortenhalse erkannt werden.

Das mit Wasser verdünnte Destillat wird mit Salzsäure und Baryumchlorid versetzt, um zu sehen, ob aus der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit nichts übergespritzt ist. Bleibt die Flüssigkeit klar, so wird dieselbe mit etwas concentrirter Salpetersäure im verkorkten Kölbchen erwärmt. Eine bei Spuren erst nach längerem Stehen eintretende Trübung zeigt schweflige Säure an. Alle diese Proben setzen die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff voraus, welche durch Prüfung des Destillates mittelst alkalischer Nitroprussidnatriumlösung constatirt werden kann.

Der Farbstoff des Weines soll bekanntlich*) mit dem der Heidelbeere identisch sein. A. Dupré macht dem gegenüber auf den Unterschied dieser beiden Farbstoffe bei der Dialyse aufmerksam. Weinfarbstoff dialysirt schwer, Heidelbeerfarbstoff leicht. In einen Gelatinewürfel**) wird Heidelbeerfarbstoff demnach leicht, Weinfarbstoff schwer eindringen. Um Campechefarbstoff in Wein aufzufinden, schüttelt A. Pizzi***) 20 *cc* Wein mit 2 *g* Braunsteinpulver und filtrirt. Das Filtrat wird mit ein wenig Zink und Salzsäure †) reducirt und dadurch Hämatoxylin zurückgebildet, welches durch bekannte Reactionen identificirt werden kann. Färbt die mit nascirendem Wasserstoff behandelte Flüssigkeit in einer Porzellanschale mit einer neutralen Lösung von Ferrosulfat sich dunkel violett, so ist Hämatoxylin erkannt; eine röthlich-braune Färbung würde Brasilin anzeigen (Giorn. farm. chim. **31,** 120 durch Chemiker-Ztg. **6,** 385).

Bezüglich verschiedener Weinfärbemittel macht H. Macagno ††) folgende Angaben:

Orseille ist löslich in Aether und Essigäther. Die ätherische Lösung gibt ein Absorptionsspectrum, welches von dem der Anilinfarben gänzlich verschieden ist †††). Zum Nachweis kann man auch 20 *cc* Wein mit 10 *cc* gesättigter Ammoniakalaunlösung, darauf mit 10 *cc* Natriumcarbonatlösung §) versetzen. Das Filtrat vom schmutzig grünen Nieder-

---

*) Diese Zeitschrift **20,** 459.

) Siehe diese Zeitschrift **18, 497.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14,** 1217.

†) Bezüglich des Verhaltens von Rothweinfarbstoff zu Zink vergleiche C. Jegel (Weinlaube **13,** 415).

††) Chemical News **43,** 202.

†††) Hinsichtlich der von Macagno beobachteten Absorptionsspectren verweise ich auf die Original-Abhandlung, wo dieselben mit Angabe der Wellenlängen genau mitgetheilt sind.

§) 10 procentig, spec. Gew. 1,039.

schlage ist rosaviolett und gibt ein charakteristisches Band bei D und eine Verdunkelung im Violett.

Malvenblüthen. Wein, welcher Malvenblüthen enthält, gibt, mit Ammoniakalaun und Soda wie angegeben behandelt, ein violettes Filtrat mit besonderem Absorptions-Spectrum.

Kermesbeeren (Phytolacca) und Cochenille werden entdeckt, wenn man 20 *cc* Wein allmählich mit 10 *cc* 10 procentiger Kalialaunlösung (1,053 spec. Gewicht) versetzt, und 10 *cc* der oben erwähnten Sodalösung zufügt. Das rosenfarbene Filtrat zeigt sowohl bei Kermesbeeren als bei Cochenille dieselben charakteristischen Streifen von D bis b); ist jedoch die Stärke der Lösungen geeignet, so treten bei Cochenille zwei Bänder auf, während die Kermesbeeren nur eines zeigen.

Blaubeerfarbstoff hat auch Macagno nicht von Oenolin unterscheiden können. Zur Entdeckung von Indigo wird (nach Gautier's Vorgang) der Wein mit Gelatinelösung gefällt, filtrirt und mit Wasser und Alkohol gewaschen; die Waschwasser färben sich durch Indigo blau. Diese blaue Flüssigkeit gibt eine charakteristische Absorption in Roth.

Rosanilinsulfosaures Natron, welches nach einer Notiz der Industrie-Blätter (**15**, 449) in Frankreich zum Färben der Weine verwendet werden soll, gibt nach R. Kayser*) aus saurer Lösung in Rothwein an Amylalkohol einen Farbstoff ab, dessen Lösung das Rosanilinspectrum zeigt. Wird die ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit mit Amylalkohol ausgeschüttelt, so bleibt letzterer ungefärbt. Wird die Lösung in Wein mit Thierkohle entfärbt, filtrirt, die Kohle mit Wasser ausgewaschen, bei etwa 80 ° C. getrocknet und alsdann mit 97 procentigem Weingeist behandelt, so färbt letzterer sich roth; auch diese Lösung zeigt das Rosanilinspectrum. Ungebeizte Wolle, mit der Lösung des Farbstoffes in Wein**) zehn Minuten im Dampfbade erhitzt, erhielt eine durch Wasser nicht abwaschbare, stark rothe Färbung, die durch Einwirkung mässig concentrirter Salzsäure nur etwas blasser wurde.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von

*) Repert. d. analyt. Chemie **1**, 131.

**) Zu jedem der beschriebenen Versuche diente eine Lösung von 0,05 *g* rosanilinsulfosaurem Natron in 50 *cc* stark gefärbten Rothweins.

Salicylsäure in Nahrungs- und Genussmitteln von Pellet und de Grobert*) kann hier nur erwähnt werden.

Schliesslich wird noch auf einen Vortrag von R. Kayser**) über Weinanalyse und Begutachtung des Weines aufmerksam gemacht, welcher sich für ein vollständiges Referat nicht eignet.

Ueber Prüfung der gebrannten Wasser und über Kupfergehalt derselben hat J. Nessler***) Angaben gemacht. Da die gebrannten Wasser — Kirschwasser, Zwetschenwasser — aus schäumender Masse über freiem Feuer destillirt werden, so ist das Destillat †) nicht frei von fixen Bestandtheilen; die Wasser hinterlassen beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen deutlichen Rückstand, der in der Hitze verkohlt und Spuren Kalk enthält. Zu starke Waare wird zum Genuss mit Wasser auf einen Gehalt von 48—52 Volumprocent Weingeist verdünnt. Der Gehalt an freier Säure schwankt in unverdünntem Branntwein zwischen 0,02—0,23 % (in den meisten Fällen jedoch nur zwischen 0,02—0,05 %) ††)

Bringt man etwa 5 *cm* breite und 2,5 *cm* lange Streifen Filtrirpapier mit dem unteren Rande in die zu prüfenden geistigen Flüssigkeiten und lässt den oberen Theil des Papiers über das Gefäss hinausragen, so verdunstet der Weingeist der im Papier hinaufsteigenden Flüssigkeit und die riechenden Stoffe werden concentrirt. Uebergiesst man etwa 10 *g* geschmolzenes grobkörniges Chlorcalcium im Becherglas mit einer kleinen Menge Branntwein (und bedeckt das Gefäss mit einer Glasplatte), so verbindet der Weingeist sich mit dem Chlorcalcium, und man kann den specifischen Geruch der betreffenden Flüssigkeit rein wahrnehmen. Werden echte, aus Früchten destillirte Wasser so lange bei circa 60 ° C. eingedampft, bis der Weingeist verdunstet ist, so zeigen die zurückbleibenden Flüssigkeiten den specifischen Geruch der verwendeten Früchte, besonders bei Zwetschenwasser.

Wird Guajakholz mit echtem Kirschwasser übergossen, so tritt meist eine blaue, durch gleichzeitige Gegenwart von Kupfer und Blau-

*) Répert. de Pharm. **9**, 456 durch Archiv d. Pharm. **220**, 140.

) Repert d. analyt. Chemie **1, 290.

***) Arch. d. Pharm. **219**, 161.

†) welches jedoch meist einer Läuterung durch Rectification unterworfen wird.

††) Ueber 0,15 % wird die Säure am Geschmack erkannt, bei 0,1 % kann letzterer noch sehr gut sein.

säure hervorgebrachte Färbung ein. Ersteres findet sich nicht immer, letztere stets, durch Guajaktinctur und Kupferlösung nachweisbar, in echtem Kirschwasser *). Zwetschenwasser enthält zuweilen Blausäure, Vogelbeerbranntwein ist ziemlich reich an derselben.

Zur Kenntniss und Prüfung des Rums hat H. Beckurts**) einen Beitrag geliefert, auf den hier aufmerksam gemacht wird, da derselbe wesentlich Neues nicht bringt. — Ich bemerke noch, dass eine etwaige Trübung käuflichen Rums stets mikroskopisch untersucht werden sollte. In einem Falle ist mir der Nachweis gelungen, dass die trübenden Partikelchen aus Theilchen gebrannten Mehles bestanden, in anderen konnten die Reste von Lebewesen aus dem zur Verdünnung benutzten Wasser erkannt werden. W. L.

Zur Nachweisung von Enzian im Bier wird dasselbe nach Dragendorff***) auf ungefähr die Hälfte eingedunstet, mit neutralem Bleiacetat gefällt und aus dem Filtrate mit der eben nöthigen Menge Schwefelsäure der Bleiüberschuss entfernt. Man verdunstet zur Syrupconsistenz und unterwirft den mit Salpetersäure angesäuerten Rückstand der Dialyse. Aus dem neutralisirten Dialysate wird nochmals durch neutrales Bleiacetat alles dadurch Fällbare niedergeschlagen, filtrirt und aus dem Filtrate durch Versetzen mit basischem Bleiacetat und Ammoniak das Enzianbitter gefällt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die filtrirte Flüssigkeit mit Benzol oder Chloroform ausgeschüttelt. Das durch diese isolirte Enzianbitter muss sich in wässriger Lösung mit Eisenchlorid braun färben, darf aber durch dasselbe nicht gefällt werden. Reste normaler Bierbestandtheile können eine Fällung verursachen, von der dann abfiltrirt werden müsste. Enzianbitter reducirt ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung; es wird durch Brombromkalium, Quecksilberoxydulnitrat, Goldchlorid und Phosphormolybdänsäure gefällt, durch Sublimat und Kaliumquecksilberjodid getrübt.

Das Alter von Hühnereiern schätzt Oscar Leppig†) nach dem specifischen Gewichte derselben, da Eier bekanntlich ††) beim Aufbe-

*) auch dann, wenn bei Bereitung desselben keine Kirschkerne zerstossen waren.

) Archiv d. Pharm. **218, 342.

***) Chem. Centralblatt [3. F.] **12**, 301.

†) Pharm. Zeitschrift f. Russland **20**, 171.

††) Siehe z. B. O. Dammer, Chemisches Handwörterbuch 1876, S. 231.

wahren an Gewicht verlieren. Das specifische Gewicht der Eier ist gleich dem einer Kochsalzlösung, welche so gestellt ist, dass die Eier, nachdem alle anhängenden Luftbläschen sorgfältig von der Oberfläche derselben abgewischt sind, in der Salzlösung schweben. Eier, einige Stunden nachdem sie gelegt waren, untersucht, zeigten ein specifisches Gewicht von 1,0942—1,0784, im Mittel 1,087. Von frischen, etwa für Krankenkost etc. bestimmten Eiern kann man verlangen, dass sie in Kochsalzlösung von 1,08 spec. Gew. schweben oder untersinken. Solche Eier verloren bei Leppig's Versuchen in den ersten sieben Tagen durchschnittlich 0,00252, von da bis zum 14ten oder 15ten Tage 0,00211, in der dritten Woche 0,00157 und in der vierten 0,00182 pro Tag an specifischem Gewicht. Am Ende der ersten Woche werden also die Eier durchschnittlich ein specifisches Gewicht von 1,0770, am Ende der zweiten von 1,0575, der dritten von 1,0473, der vierten von 1,0318 zeigen. Eier, welche in Kochsalzlösung von 1,05 spec. Gew. nicht untersinken oder schweben, sollten nicht mehr gekauft werden.

Untersuchung des Mehles. Die mikroskopische Untersuchung des Mehles richtet sich einerseits auf das den Hauptbestandtheil ausmachende Stärkemehl, andererseits auf die vielfach weit charakteristischeren, in feinen Mehlen aber nur spärlich vorhandenen Gewebsfragmente. Zur Isolirung der letzteren rührt Chr. Steenbuch*) 10 *g* der zu untersuchenden Mehlprobe mit 30—40 *g* destillirtem Wasser zu einem homogenen Brei an, der im Becherglase durch Zufügen von 150 *g* kochendem destillirtem Wasser bei 75—80° C. verkleistert wird. Man lässt auf 55—60° erkalten und fügt 30 *cc* eines filtrirten, klaren Malzauszuges zu, welcher durch einstündige Maceration von 20 *g* gemahlenem Malz mit 200 *g* kaltem Wasser unter mehrmaligem Umschütteln und schliesslicher Anwendung eines doppelten Filters erhalten ist. Das Becherglas wird im Wasserbade 10 Minuten lang auf 55—60° C. erwärmt, der Inhalt desselben dann in eine grössere Wassermenge gegossen, mehrmals decantirt, die Flüssigkeit zuletzt so weit als möglich vom Bodensatze abgegossen, und letzterer mit 1 procentiger Natronlauge einige Zeit bei 40—50° digerirt, wodurch die amorphen eiweissartigen Stoffe sich mit gelber Farbe lösen. Die Flüssigkeit wird wieder in eine grössere Wassermenge gegossen und setzt nun die im Mehle ent-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 244.

haltenen Gewebselemente in einer zur mikroskopischen Untersuchung sehr geeigneten Form ab. Verfasser empfiehlt diese Methode auch zur Analyse anderer stärkemehlhaltiger Pulver, z. B. Zimmt, Cacao, (letzterer muss vorher entfettet werden).

Ich kann nach eignen Versuchen mit Weizen- und Roggenmehl die Methode Steenbuch's sehr empfehlen, möchte jedoch vorschlagen, die Flüssigkeiten nicht zu decantiren, sondern wie bei der Wattenberg'schen Rohfaserbestimmung*) durch ein Filter abzusaugen. W. L.

Mehl, welches sich sandig anfühlte und beim Kauen zwischen den Zähnen knirschte, mit Chloroform geschüttelt jedoch nur ganz unbedeutenden Bodensatz gab, hat C. Bernbeck**) untersucht. Wurde das Mehl wie bei Bestimmung des Klebers eingeteigt und, in Müllergaze eingeschlagen, unter Wasser ausgeknetet, so verblieb in der Gaze ein gelblicher Rückstand, der getrocknet 15 % des angewendeten Mehles betrug, durchaus nicht wie Kleie aussah***) und unter dem Mikroskop ganz unverkennbar die wohlcharakterisirten Maisstärkekörnchen, unter denen sich nur ganz vereinzelt ein Roggenstärkekorn befand, zeigte. †) Beim Abschlämmen des Mehles fand sich in den erst abgegossenen Portionen fast nur Roggenstärke. Vielleicht erklärt sich dieses Verhalten dadurch, dass Mais wegen seines hohen Fettgehaltes nicht so fein vermahlen werden kann, als andere Körnerfrüchte. Verfasser macht noch auf das Vorkommen von fettsäurehaltigem Mehle aufmerksam, welches beim Erhitzen einen penetranten, fettartigen Geruch entwickelte, mit Wasser 1 : 5 angerührt blaues Lackmuspapier röthete und an Aether stark saures Fett abgab. Mikroskopisch untersucht wurde reines Weizenmehl mit Spuren Schimmel, Fettzellen, Kleberzellen (also Mehl II. Qualität) erkannt.

Bei Bestimmung des Klebergehaltes von Mehlen nach bekannter Methode (Ausknetεn einer Teigkugel unter Wasser) bemerkten Réuard und J. Girardin††), dass die Ausbeute wesentlich ver-

---

*) Diese Zeitschrift **21**, 292.

) Pharm. Centralhalle **22, 247.

***) Aschengehalt 0,2 %.

†) Die Methode des Ausknetens würde hiernach ein werthvolles Mittel zur Auffindung und eventuell sogar annähernden Bestimmung des Maismehls in Cerealienmehl sein.

††) Journ. de Pharm. et de Chim. Aug. 1881 S. 127, durch Zeitschr. d. österr. Apoth. Ver. **19**, 483.

schieden ausfiel, je nachdem der Mehlteig sogleich nach seiner Bereitung oder erst nach einiger Zeit ausgeknetet wurde. Sie halten es daher für unerlässlich bei jeder Untersuchung anzugeben, ob und wie lange der Teig vor dem Auskneten gelegen, und schlagen vor, die Malaxirung des Mehlteiges erst drei Stunden nach der Bereitung desselben vorzunehmen, d. h. nachdem die Hydratisirung des Klebers vollständig stattgefunden hat. Sie empfehlen, den abgeschiedenen Kleber bei 110° zu trocknen und mit dem benutzten, vorher tarirten Leinen- oder Baumwollsäckchen zu wiegen.

Ein Vortrag von Nowak *) über Mehluntersuchung kann hier nur erwähnt werden, da derselbe Neues nicht bringt.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Stärkemehlgehaltes in Wurstwaaren werden nach G. Ambühl**) bei fein gehackten Würsten 2 *g*, bei grobflockigen Würsten 10 *g* Masse mit 100 *cc* resp. 500 *cc* Wasser zerrieben, 10 Minuten gekocht und auf 200 resp. 1000 *cc* aufgefüllt. Die Blaufärbung der so erhaltenen Flüssigkeit bei Zusatz von Jod wird nun mit derjenigen einer durch eben so langes Kochen hergestellten Mehllösung von bekanntem Gehalt (0,04 *g* Mehl in 200 *cc*) nach einer der bekannten Methoden colorimetrisch verglichen und der Mehlgehalt der Waare hiernach berechnet. Das Stärkemehl der Gewürze kommt bei dieser Probe durchaus nicht in Betracht; stärkst gepfefferte aber mehlfreie Würste geben bei derselben keine Spur einer Blaufärbung.

Die Butter prüft Th. Münzel***) indem er genau 1 *g* reines, ausgelassenes Butterfett mit 12,5 *g* absoluten Alkohols (0,797 spec. Gew.) in einem Reagircylinder im Wasserbade erwärmt, bis nach gutem Durchschütteln Alles gelöst ist. Hierbei ist der Reagircylinder mit einem Kork gut zu verschliessen, welcher ein bis fast auf den Boden des Cylinders reichendes Thermometer trägt. Nach erfolgter Lösung trocknet man das Reagirglas äusserlich rasch ab und beobachtet, dasselbe frei in der Hand haltend, die Temperatur, bei welcher die Butter anfängt zu erstarren. Bei reiner Butter ist dies, nach 10 vom Verfasser mit verschiedenen Butterproben angestellten Versuchen, bei 34° C. der Fall.

*) Pharm. Centralhalle **22**, 489: deutsche Vierteljahresschrift für öffentl. Gesundheitspflege **14**, 131.

) Pharm. Centralhalle **22, 438.

***) Pharm. Centralhalle **22**, 141.

Reine Butter mit	10 %	Pferdefett	erstarrte	bei	37°	C.
« « «	20 «	«	«	«	40°	«
« « «	30 «	«	«	«	44°	«
Butter mit	10 %	Sebum tabulat.	«	«	40°	«
« «	20 «	« «	«	«	43°	«
« «	30 «	« «	«	«	46°	«
« «	10 «	Adeps suillus	«	«	38°	«
« «	20 «	« «	«	«	41°	«
« «	30 «	« «	«	«	43°	«

Margarinbutter von der Frankfurter Margaringesellschaft in Bornheim bei Frankfurt a/M. erstarrte bei 56° C. Reine Butter mit 25 % Margarinbutter erstarrte bei 40° C., mit 50 % Margarinbutter bei 48° C. Die Versuche sind im geheizten Zimmer von mittlerer Temperatur ausgeführt.

Das specifische Gewicht des Butterfetts bestimmt A. Wynter Blyth*) indem er das filtrirte Butterfett in einem mit Quecksilber oder Blei beschwerten Gläschen zuerst in der Luft und dann in Wasser von 15° C. wägt und aus den erhaltenen Daten und dem Gewichtsverlust, welchen das angewendete Gläschen für sich in Wasser erleidet, das specifische Gewicht der Butter bei 15° C. berechnet. Gute Devonshire-Butter gab so ein Fett von 0,9275 spec. Gew., Kunstbutter solches von 0,8467 im Mittel.

Beim Schmelzen verdächtiger ranziger Butter bemerkte Kützing**) ein schwammartiges, aus dünnen, seilartig gedrehten Fäden bestehendes Gebilde von brauner Farbe, welches er bei der mikroskopischen Untersuchung als einen bisher noch nicht beschriebenen Pilz (Hygrococis butyricola Kützing) erkannte. Die Fäden des Butterpilzes durchziehen die Butter nach allen Seiten, machen dieselbe porös und bewirken in der Folge das Verderben derselben.

Im Pariser Stadtlaboratorium wird die Butter nach den Methoden von Hehner***) und von Koettstorfer†) geprüft, wobei der Leiter des genannten Instituts, Herr Charles Girard als gefälscht jede Butter betrachtet, welche auf 1 *g* Butterfett weniger als 221,5 *mg* KΘH verbraucht. Der Gehalt des Butterfettes an unlöslichen Fett-

*) The Analyst 5, 76.
**) Industrie-Blätter 18, 77.
***) Diese Zeitschrift 16, 145.
†) Diese Zeitschrift 18, 199.

säuren wird zu 86,5—88 % angenommen, bei Berechnung einer Verfälschung mit fremden Fetten nach Hehner's Methode die Zahl 87,5 für reines Butterfett zu Grunde gelegt.*)

Ueber Mogdad-Kaffee (die zu Kaffeesurrogat verarbeiteten Samen von Cassia occidentalis**) macht J. Moeller***) botanisch-anatomische Mittheilungen, auf welche, da sie bei einer einschlägigen mikroskopischen Untersuchung von grösstem Werthe sein dürften, hier aufmerksam gemacht wird. E. Geissler†) bemerkt dazu, speciell mit Rücksicht auf die chemische Prüfung gebrannten und gemahlenen Kaffees nach Hager's Methode,††) dass der Mogdad-Kaffee bei der Schwimmprobe sehr rasch zu Boden sinkt und Kochsalzlösung weit intensiver färbt, als echter Kaffee. Gegen Gerbsäure und Eisenchlorid verhält sich der Auszug nicht indifferent, von Jodlösung wird derselbe jedoch nicht verändert, da er keine Stärke enthält.

Zum Nachweise von Kirschsaft in Preisselbeersaft hat E. Mylius†††) den Saft der Destillation unterworfen, und das erst übergegangene Viertel des Destillates auf Blausäure geprüft. Reiner Preisselbeersaft zeigte sich blausäurefrei, Kirschsaft liess Blausäure (mit Kupfersulfat und Guajaktinctur) erkennen.

Bei Ausführung von Berthier's Probe zur Bestimmung des Heizwerthes von Brennmaterialien wendet Charles L. Munroe §) statt des Tiegels ein eisernes, nicht galvanisirtes Gasrohr an. Das Rohr hat 1 Zoll im Durchmesser und ist 1 Fuss lang; das eine Ende desselben ist mit einem dicht schliessenden, darangeschraubten Stöpsel verschlossen, während an das andere Ende ein halbzölliges, 3 Fuss langes Rohr geschraubt wird. 1 *g* der zu untersuchenden, fein gepulverten Kohle wird, mit dem 40fachen Gewichte Bleiglätte gemengt, in die Röhre gegeben und hier noch mit einer Lage Bleiglätte bedeckt. Die Röhre wird dann in das Feuer eines Dampfkessels derart gelegt, dass das offene Ende etwa 6 Zoll daraus hervorragt, und wird so lange erhitzt, bis man durch Auflegen eines Fingers auf die Rohröffnung keinen

*) Moniteur scientifique [3. série] **11**, 393.
) Siehe diese Zeitschrift **19, 497.
***) Pharm. Centralhalle **22**, 133.
†) Pharm. Centralhalle **22**, 134.
††) Diese Zeitschrift **19**, 404.
†††) Pharm. Centralhalle **22**, 433.
§) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **40**, 244.

Druck mehr bemerkt. Der ganze Process dauert nicht über 10 Minuten. Die alsdann herausgenommene Röhre wird mit dem geschlossenen Ende fest aufgestossen, damit das geschmolzene Blei zu Boden sinkt. Dasselbe wird nach dem Oeffnen des unteren Stöpsels in ein Thongefäss abgelassen, wobei man zur Beförderung dieser Procedur an das in den Schraubstock gespannte Rohr mit einem Hammer anklopft. Etwa in den Schraubenwindungen hängen gebliebenes Blei muss abgekratzt und der Hauptmenge zugegeben werden. Die erhaltene Bleimenge dient als Maassstab für die reducirende Kraft der Kohle. Die vom Verfasser mitgetheilten, mit Torf und verschiedenen Kohlensorten ausgeführten Beleganalysen zeigen meist befriedigende Uebereinstimmung unter einander.

Ueber die Analyse von Eisenerzen, welche Phosphorsäure und Titansäure enthalten, haben Thomas M. Drown und P. W. Shimer*) eine Abhandlung veröffentlicht, auf welche hier aufmerksam gemacht werden muss.

Zur Bestimmung basischer Schlacken und Oxyde in verarbeitetem Eisen empfiehlt William Bettel**) foldende Methoden: 5 *g* Bohrspäne werden mit einer Lösung von 10 *cc* Brom und 35 *g* Bromkalium in 150 *cc* Wasser erwärmt bis das Eisen gelöst ist. Die Lösung wird filtrirt, ablaufen gelassen (drained) und mit einer 5 % Salzsäure enthaltenden schwefligen Säure nachgewaschen. Wenn das Filtrat frei von Eisen ist, wird der Rückstand zuerst mit heissem, 0,5 % Salzsäure enthaltendem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen, in eine kleine Platinschale gespült und, nach Verdunstung auf ein geringes Volumen, die Kieselsäure durch eine heisse Natriumcarbonatlösung aufgelöst, gekocht, verdünnt, filtrirt, zuerst mit heissem Wasser, sodann mit 0,5 procentiger Salzsäure, schliesslich wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die im Rückstand befindliche Kieselsäure wird auf gewöhnlichem Wege bestimmt.

Soll die Anwendung von Brom umgangen werden, so lässt Bettel 5 *g* ziemlich fein vertheiltes Eisen mit einer Mischung aus 60 *cc* klarer Kupferchloridlösung (1 in 2) und 100 *cc* gesättigter Chlorkaliumlösung behandeln bis mittelst eines Glasstabes kein Eisen mehr gefühlt werden

---

*) The engineering and mining Journal, New-York 1881, S. 353; von den Verfassern eingesandt.

) Chem. News **43, 100.

kann. Alsdann werden 50 *cc* verdünnte Salzsäure (1 in 20) zugegeben, gekocht und durch ein Filter von schwedischem Papier filtrirt, welches zuvor mit heisser Salzsäure (1 in 3), dann mit gesättigter Chlorkaliumlösung befeuchtet ist. Man wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Chlorkaliumlösung, bis alles Kupfer entfernt ist, sodann mit heisser verdünnter Salzsäure (1 in 50), schliesslich mit heissem Wasser, löst die Kieselsäure wie bei der vorher angegebenen Methode, glüht und wägt. Hält das Filtrirpapier hartnäckig Kupfer zurück, was bisweilen vorkommt, so wird die Ablaufröhre des Trichters mittelst Gummischlauch und Quetschhahn geschlossen, der Trichter mit starker Ammoniakflüssigkeit angefüllt, bedeckt eine halbe Stunde stehen gelassen und alsdann gewaschen etc. wie vorher angegeben.

Die Resultate beider Methoden sollen mit den nach Fresenius' galvanischer Methode erhaltenen übereinstimmen, Beleganalysen sind nicht gegeben.

Um maassanalytisch den Gehalt eines rohen Glaubersalzes an schwefelsaurem Natron zu bestimmen, löst Armand Bertrand *) 1 *g* des Objectes in heissem Wasser, fällt mit Barytwasser im Ueberschuss, lässt erkalten und filtrirt. Durch die klare Flüssigkeit wird ein Strom Kohlensäuregas geleitet; man lässt aufkochen und filtrirt nach vollständigem Abkühlen. In der klaren Lösung ist eine dem ursprünglich vorhanden gewesenen Natriumsulfat entsprechende Menge Natriumcarbonat enthalten, welche acidimetrisch leicht bestimmt werden kann.

Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, Kohle und Coke. Thomas M. Drown **) verwendet zur Schwefelbestimmung eine gesättigte Lösung von Brom in Natronlauge von 1,25 spec. Gew., der noch so viel Natron zugesetzt ist, dass dieselbe kein freies Brom mehr abgibt. Mit derselben (10 *cc*) wird das sehr fein pulverisirte Object befeuchtet, erhitzt, und das Ganze dann mit Salzsäure eben angesäuert. In Zeiträumen von ungefähr 10 Minuten werden nun noch zweimal je 20 *cc* der Bromlösung zugegeben und dazwischen jedesmal wieder mit Salzsäure angesäuert. Die Mischung soll heiss gehalten werden. Nach dem letzten Ansäuern wird die Mischung zur Trockne verdunstet, im Luftbade bei 110—115° zur Ueberführung der Kiesel-

*) Moniteur scientifique [3. série] **11**. 491.

) Chem. News **43, 89.

säure in den unlöslichen Zustand getrocknet, mit Salzsäure aufgenommen und nach dem Filtriren die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Das Verfahren empfiehlt sich besonders für Kohle; die erhaltene Schwefelsäure entspricht dem Schwefel der Pyrite und löslichen Sulfate, während der in organischer Verbindung mit Kohlenstoff enthaltene Schwefel nicht angegriffen und erst bei der Verbrennung oder vollständigen Oxydation mittelst Säuren resp. durch Schmelzen mit Salpeter und Soda in Schwefelsäure übergeführt wird. Die mitgetheilten Analysenresultate zeigen gute Uebereinstimmung unter einander.*)

Tabelle über die specifischen Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff nach H. Macagno**). Mit Hülfe dieser Tabelle (S. 442) bestimmt Verfasser den Schwefelgehalt von Schwefelerzen bis auf 1 % genau. Behandelt man nämlich die zu untersuchenden Erze mit Schwefelkohlenstoff, und ist

P das Gewicht des angewendeten Schwefelkohlenstoffs,

M das Gewicht des mit demselben behandelten Erzes,

A die nach der obigen Tabelle aus dem specifischen Gewicht der Schwefelkohlenstofflösung ermittelte Menge Schwefel, welche bei 15° C. in 100 Theilen Schwefelkohlenstoff gelöst ist, so hat man $x = \frac{A\,P}{M}$, wobei x gleich ist Procenten Schwefel in der untersuchten Probe. Die Reduction des zwischen 15° und 25° beobachteten specifischen Gewichtes geschieht, so lange letzteres unter 1,352 ist, mit Hülfe der Formel: $S = s + 0{,}0014\,(t - 15)$, wobei S das gesuchte specifische Gewicht bei 15°, s das beobachtete specifische Gewicht der Lösung, t die Temperatur ist.

Analyse von Schwefelsäureanhydrid und rauchender Schwefelsäure. O. Clar und J. Gaier***) wägen die rauchende Schwefelsäure in dünnwandigen Glaskugeln von 20 *mm* Durchmesser mit zwei einander gegenüberstehenden, langen, capillaren Spitzen ab. Die Kugeln werden durch Saugen zur Hälfte mit dem Untersuchungsobject gefüllt, sodann an beiden Enden zugeschmolzen. Nach dem Wägen wird unter Wasser eine Spitze abgebrochen. Das Anhydrid wird abgewogen in 58 *mm* hohen, 17 *mm* weiten Glasfläschchen mit hohem, eingeschliffenem, oben kugelförmig erweitertem Stöpsel, der an seiner obersten Spitze eine

*) Vergl. übrigens hierzu diese Zeitschrift **19**, 53.

) Chem. News **43, 192.

***) Chem. Industrie **4**, 251, durch Chem. Centralblatt [3. F.] **12**, 666.

Spec. Gew. bei 15° C.	100 Theile Schwefelkohlenstoff lösen Theile	Spec. Gew. bei 15° C.	100 Theile Schwefelkohlenstoff lösen Theile	Spec. Gew. bei 15° C.	100 Theile Schwefelkohlenstoff lösen Theile
1,271	0	1,312	9,9	1,353	19,9
1,272	0,2	1,313	10,2	1,354	20,1
1,273	0,4	1,314	10,4	1,355	20,4
1,274	0,6	1,315	10,6	1,356	20,6
1,275	0,9	1,316	10,9	1,357	21,0
1,276	1,2	1,317	11,1	1,358	21,2
1,277	1,4	1,318	11,3	1,359	21,5
1,278	1,6	1,319	11,6	1,360	21,8
1,279	1,9	1,320	11,8	1,361	22,1
1,280	2,1	1,321	12,1	1,362	22,3
1,281	2,4	1,322	12,3	1,363	22,7
1,282	2,6	1,323	12,6	1,364	23,0
1,283	2,9	1,324	12,8	1,365	23,2
1,284	3,1	1,325	13,1	1,366	23,6
1,285	3,4	1,326	13,3	1,367	24,0
1,286	3,6	1,327	13,5	1,368	24,3
1,287	3,9	1,328	13,8	1,369	24,8
1,288	4,1	1,329	14,0	1,370	25,1
1,289	4,4	1,330	14,2	1,371	25,6
1,290	4,6	1,331	14,5	1,372	26,0
1,291	4,8	1,332	14,7	1,373	26,5
1,292	5,0	1,333	15,0	1,374	26,9
1,293	5,3	1,334	15,2	1,375	27,4
1,294	5,6	1,335	15,4	1,376	28,1
1,295	5,8	1,336	15,6	1,377	28,5
1,296	6,0	1,337	15,9	1,378	29,0
1,297	6,3	1,338	16,1	1,379	29,7
1,298	6,5	1,339	16,4	1,380	30,2
1,299	6,7	1,340	16,6	1,381	30,8
1,300	7,0	1,341	16,9	1,382	31,4
1,301	7,2	1,342	17,1	1,383	31,9
1,302	7,5	1,343	17,4	1,384	32,6
1,303	7,8	1,344	17,6	1,385	33,2
1,304	8,0	1,345	17,9	1,386	33,8
1,305	8,2	1,346	18,1	1,387	34,5
1,306	8,5	1,347	18,4	1,388	35,2
1,307	8,7	1,348	18,6	1,389	36,1
1,308	8,9	1,349	18,9	1,390	36,7
1,309	9,2	1,350	19,0	1,391	37,2
1,310	9,4	1,351	19,3		gesättigt.
1,311	9,7	1,352	19,6		

kleine, durch ein Glaspfröpfchen zu verschliessende Oeffnung hat. Das Innere dieses Stöpsels wird mit Glaswolle ausgefüllt und letztere etwas befeuchtet. Das beschickte, gewogene Fläschchen wird verkehrt in einen schräg gehaltenen Kolben von circa 2 *l* Inhalt, der etwa 500 *cc* Wasser von 50—60° enthält, gleiten gelassen. Nachdem (durch die kleine Oeffnung des Stöpsels) die Mischung stattgehabt hat,*) bringt man die Flüssigkeit auf 1 *l* und titrirt je 100 *cc* mit $^1/_5$ Normal-Natron.

Eine Methode zur Prüfung der bei der Schwefelsäurefabrikation (aus den Kammern resp. dem Gay-Lussac) austretenden Gase hat George A. Davis**) angegeben. Ich begnüge mich damit auf diese Methode, welche die austretenden Gase mittelst einer Mariotte'schen Flasche als Aspirator durch eine gemessene Menge wässriger Wasserstoff-Superoxydlösung ansaugen, und in drei bestimmten Theilen der erhaltenen Lösung die Gesammtacidität und darauf die Schwefelsäure, das Chlor***) und die Salpetersäure †) feststellen lässt, hier aufmerksam zu machen.

Zur Bestimmung von schwefliger Säure in Luft lässt Bernhard Proskauer††) eine bestimmte Menge der letzteren durch 50 oder 75 *cc* einer 15 *g* krystallisirtes Salz im Liter enthaltenden Kaliumpermanganatlösung streichen, welchen, um die Bildung von Unterschwefelsäure zu vermeiden, 2—3 *cc* concentrirte Salzsäure zugefügt sind. Zur Aufnahme der Lösung dienen Bunsen'sche Kugelröhren. Ist das Durchleiten der Luft beendet, so fügt man der noch in der Röhre befindlichen Flüssigkeit Salzsäure und wenig Oxalsäure zu und bewirkt die Reduction durch Einstellen der Röhre in ein erwärmtes Wasserbad. Die entstandene Schwefelsäure wird aus der farblos gewordenen Flüssigkeit wie gewöhnlich gefällt, doch soll das Baryumsulfat mit heisser, mässig concentrirter Salzsäure ausgewaschen werden †††). Längere Zu-

*) Nach dem Erkalten und nach vollständiger Absorption der über der Flüssigkeit entstehenden Dämpfe.

) Chem. News **41, 188.

***) Das Wasserstoffsuperoxyd wird durch Zufügung von Kaliumpermanganat zur erwärmten Lösung zerstört, und nach dem Neutralisiren mit Soda der Chlorgehalt titrirt.

†) Nach Walther Crum's bezw. Lunge's Methode. (Siehe diese Zeitschrift **19**, 207.)

††) Mittheil. d. Kaiserl. Gesundheitsamts durch Pharm. Centralh. **22**, 537.

†††) Vergleiche hierzu R. Fresenius, diese Zeitschr. **9**, 52, sowie G. Brügelmann ebendas. **16**, 22.

leitungsröhren sind bei Anstellung des Versuch zu vermeiden, weil in denselben eine das Resultat des Versuches beeinträchtigende Oxydation der vorhandenen schwefligen Säure eintreten kann.

Als einfachstes Verfahren zur Werthbestimmung des käuflichen Bleisuperoxydes empfiehlt H. Fleck*) die Ueberführung einer abgewogenen Menge (ca. 0,5 *g*) in eine titrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak und Zusatz von nicht mehr Salzsäure, als zur Zersetzung des Bleisuperoxydes erforderlich ist. Nach dem Erwärmen wird die Flüssigkeit mit ausgekochtem Wasser verdünnt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit Chamäleonlösung titrirt. Es muss jedoch stets unter gleichen Verhältnissen gearbeitet werden, wenn übereinstimmende Werthe erzielt werden sollen.

Zuverlässigere Resultate erhält man nach dem Verfasser mit Hülfe eines etwas umständlicheren Verfahrens, welches darin besteht, dass man abgewogene Mengen Bleisuperoxyd in einem Kölbchen mit Gasentbindungsrohr durch hinreichende Mengen verdünnter Salzsäure heiss zersetzt. Das sich entwickelnde Chlor wird **) in Jodkaliumlösung aufgefangen, und das freigewordene Jod in bekannter Weise mit unterschwefligsaurem Natron gemessen. Der Feuchtigkeitsgehalt der Proben kann durch Trocknen bei 110° C. ermittelt werden.

Den Handelswerth des Citronensaftes bestimmt J. Macagno***) nach Warington's Vorgange, indem er mit kohlensaurem Natron neutralisirt, siedend heiss mit Chlorcalcium fällt, abfiltrirt, das Filtrat concentrirt und nochmals heiss filtrirt. Den abgeschiedenen citronensauren Kalk muss man schnell mit wenig heissem Wasser waschen. Durch diesen Process erhält man bei frischem Safte Resultate, welche mit denen der Titration übereinstimmen, ebenso bei Saft, welcher eine rein alkoholische Gährung durchgemacht hatte. Bei längerer Gährung aber bilden sich Fettsäuren auf Kosten der Citronensäure, der Gehalt an letzterer sinkt stärker, als die Acidität.

Zur Analyse der Fette. Bekanntlich hat Nickels †) auf Unterschiede der Absorptionsspectren von Oliven- und Baumwoll-

---

*) Pharm. Centralhalle **22**, 152.

**) Im Bunsen'schen Apparat (Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl. Bd. I. S. 476); verwendete Korke sollen mit Paraffin getränkt sein.

***) Gazz. chim. **11**, 443, durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 263.

†) Diese Zeitschrift **20**, 470.

samenöl aufmerksam gemacht. Hierzu bemerkt E. Mylius*), dass das Spectrum des durch Olivenöl gegangenen Sonnenlichtes ein intensives Band im Roth, ein sehr schwaches (von Nickels übersehenes) im Orange und ein kräftigeres im Grün zeigt, während das Violett fast ganz ausgelöscht wird. Diese Absorptionsbänder sind nun nicht dem Olivenöl als solchem, sondern dem in demselben gelösten Chlorophyll eigenthümlich, sie finden sich daher bei hellem Oel nur schwach, bei Oleum Olivarum album gar nicht vor.

Das Baumwollsamenöl**) besitzt in rohem Zustande ein spec. Gewicht von 0,9303 bei 16°, das gereinigte ein solches von 0,92647 bei 16°***) (nach Scheibe und De la Souchère 0,923 bei 17°), während Olivenöl bei 17° des Volumgewicht 0,915—0,916 (De la Souchère, auch Hager) oder 0,912 (E. Scheibe) besitzt. Bei der Elaïdinprobe färbt sich das Baumwollsamenöl braun. Nach De la Souchère†) kann Baumwollsamenöl in Gemischen an der mehr oder weniger kaffeebraunen Färbung erkannt werden, welche das zu prüfende Oel annimmt, wenn es mit der gleichen Menge Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. ††) tüchtig geschüttelt wird. Nach Wilhelm Rödiger†††) enthält Baumwollsamenöl einen unverseifbaren Bestandtheil, der eventuell aus einer dargestellten trocknen Seife mit Benzin extrahirt in Gestalt goldgelber Tropfen gewonnen und zur untrüglichen Nachweisung von Baumwollsamenöl in Olivenöl benutzt werden kann.

Zur Erkennung von Sesamöl in Olivenöl setzt De la Souchère zu einem kleinen Stückchen Zucker Salzsäure von 1,18 spec. Gew.; gleiche Mengen hiervon und von dem zu untersuchenden Oele werden tüchtig geschüttelt. Die kleinsten Spuren Sesamöl verrathen sich hierbei durch eine entstehende rothe Färbung; nach dem Absetzen bleibt die Flüssigkeit über dem Oele roth.

---

*) Pharm. Centralhalle **22**, 284.

) Pharm. Centralhalle **22, 438.

***) Nach C. Widemann (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 1585). Das rohe Oel hat nach demselben das spec. Gew. 0,9206—0,9406 zwischen 30 und 0°; bei 14° 0,9313. Das gereinigte Oel wird durch Schwefelsäure violett gefärbt, durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat roth. Bei + 2 bis 3° wird es fest. Seine durch Natronlauge von 1,21 spec. Gew. bewirkte Lösung nimmt nach längerer Zeit an der Oberfläche blauviolette Färbung an.

†) Chemiker-Ztg. **5**, 650 aus Monit. Prod. Chim. **2**, 610.

††) Nach dem Referat der Pharm. Centralhalle von 1,4 spec. Gew.

†††) Chemiker-Zeitung **5**, 623.

Unter dem Titel »Ueber eine neue Methode der Analyse von Oelen« empfiehlt E. J. Maumené*) unter Bezugnahme auf Band 2 pag. 459 seines Dictionnaire de Chimie industrielle die Verseifung der Oele mit titrirter Kalilauge und Rücktitrirung des Ueberschusses. Angaben über den Verbrauch an Alkali bei den einzelnen Oelen bringt die Note nicht, wohl aber sind solche bereits in den bekannten Köttstorfer'schen Arbeiten über Untersuchung der Butter**), welche Maumené nicht erwähnt, enthalten.

In einer anderen Veröffentlichung***) macht Maumené darauf aufmerksam, dass bei der zuerst von ihm angegebenen Prüfung der Oele durch Beobachtung der beim Mischen mit Schwefelsäure†) resultirenden Temperaturerhöhung diese letztere wesentlich höher ist, wenn man die Säure vor dem Versuche bis auf 320° erhitzt und sogleich nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur verwendet. Diese Beobachtung ist um so bemerkenswerther, als die Säure††) nach Maumené beim Erhitzen nicht die geringste Spur Wasser verliert, die Unterschiede zwischen den mit nicht erhitzter und mit erhitzt gewesener Säure erhaltenen Temperaturerhöhungen bei sonst gleichen Verhältnissen aber sehr bedeutende sind. Für verschiedene Sorten Leinöl erhielt Verfasser mit gewöhnlicher Säure (50 *cc* Oel, 10 *cc* Schwefelsäure) Temperaturerhöhungen von 38—66,2°, mit erhitzt gewesener Säure und denselben Oelen solche von 112°—148°.

Ueber die Formen, welche Tropfen verschiedener Fette unter gewissen Umständen annehmen†††) hat A. Wynter Blyth§) eine Abhandlung veröffentlicht, auf welche ich hier aufmerksam mache, da dieselbe sich ohne die zugehörigen Abbildungen nicht gut wiedergeben lässt.

Zur Bestimmung von neutralem Fett, Palmitinsäure und Oelsäure im Palmöl löst Fr. Sear§§) eine gewogene Menge desselben in Schwefelkohlenstoff, digerirt mit Zinkoxyd, filtrirt, destillirt

*) Sur un moyen nouveau d'analyse des huiles. Comptes rendus **92**, 723.

) Siehe diese Zeitschrift **18, 206.

***) Comptes rendus **92**, 721.

†) Siehe diese Zeitschrift **6**, 484.

††) Gewöhnliche Schwefelsäure von 83,5 Densimetergraden.

†††) Vergleiche hierzu die Angaben von Ch. Tomlinson und W. Hallwachs, diese Zeitschrift **4**, 252.

§) The Analyst **6**, 157.

§§) Chemical News **44**, 299; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 395.

den Schwefelkohlenstoff ab und verseift mit alkoholischem Natron. Man zerlegt die Seife durch Säure, wägt die abgeschiedenen Fettsäuren und bestimmt das in die saure Lösung gegangene Zink gewichtsanalytisch. Aus letzterem wird die aquivalente Menge Oelsäure berechnet; zieht man das Gewicht derselben von dem des abgeschiedenen Fettsäuregemenges ab, so ergibt sich das Gewicht der in Form neutraler Fette vorhanden gewesenen Fettsäuren. Wird die Gesammtmenge der Oelsäure und des Neutralfettes von dem Gewicht der angewendeten Probe*) abgezogen, so erhält man das Gewicht der (als Zinkverbindung in Schwefelkohlenstoff unlöslichen) Palmitinsäure. Beleganalysen sind nicht gegeben.

Die Bestimmung unzersetzten Fettes in Fettsäuregemengen, welche namentlich bei Ueberwachung der Stearinfabrikation von Wichtigkeit ist, bewirkt Oskar Hausamann**), indem er 5 *g* der fraglichen Fettsäuremasse in etwas Alkohol gelöst mit 1—2 Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt und mit alkoholischem Normalalkali bis zum Erscheinen der rothen Farbe titrirt. Man kann auch etwas mehr Normalalkali zugeben und mit Normaloxalsäure bis zum Verschwinden selbst des letzten röthlichen Schimmers zurücktitriren. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalalkali sei beispielsweise 17,0; dieselben entsprechen der vorhandenen freien Fettsäuremenge. Das Gewicht der letzteren kann jedoch, da ein Gemenge von Stearin-, Palmitin- und Oelsäure vorliegt, erst dann berechnet werden, wenn festgestellt ist, welches Moleculargewicht für das Gemenge in Ansatz zu bringen ist. Zu diesem letzteren Zwecke werden nun weitere 5 *g* der Masse mit 25 *cc* alkoholischem Normalalkali im Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt, und dadurch das Neutralfett mit der Fettsäure zugleich verseift. Dann titrirt man mittelst Normaloxalsäure zurück. Angenommen es wären hierzu 6,7 *cc* Normalsäure gebraucht worden, so hatten 18,3 *cc* Normalalkali zur Neutralisation der freien Fettsäure sowohl wie der des Neutralfettes genügt. 18,3 *cc* Normalalkali entsprechen 5 *g* des Fettsäuregemenges, 1000 *cc* würden entsprechen 273,2 *g*; letztere Zahl kann als das gesuchte Moleculargewicht der Mischung angesehen werden. Nun brauchen aber 5 *g* der Masse 17,0 *cc* Normalalkali, also sind in ihnen $17 \times 0,2732 = 4,644$ *g* $= 92.8$ % Fettsäure und mithin 7,2 % Neutralfett enthalten. Hierbei

*) Dieselbe muss natürlich frei von Wasser oder sonstigen fremden Beimengungen sein.

) Dingler's pol. Journ. **240, 62.

ist angenommen, dass die Spaltung der Neutralfette sich auf die in denselben enthaltenen Glyceride gleichmässig erstrecke; ferner ist die Menge des im Neutralfette noch enthaltenen Glycerins vernachlässigt. Ist daher eine Masse zu untersuchen, welche vermuthlich viel Neutralfett enthält, so muss man zur Bestimmung des Moleculargewichtes der Fettsäuren dieselbe erst vollständig verseifen,*) die Fettsäuren abscheiden, und dann erst die Titrirung eines bestimmten Gewichtes (5 *g*) derselben vornehmen.

Da man mit hohen Moleculargewichten rechnen muss (Stearin-, Palmitin- und Oelsäure mit resp. 284, 256, 282), so ist es vortheilhaft, nicht mit normalen, sondern mit halbnormalen oder noch schwächeren Lösungen zu arbeiten.

Dass die Methode auch zur Bestimmung unverseiften Fettes in Seifen wie zu manchen anderen Ermittelungen gut verwerthbar ist, liegt auf der Hand.

Auf Angaben von Rödiger**) über Nachweis von Harz in neutralen Fetten und fetten Oelen kann hier nur aufmerksam gemacht werden, da dieselben wesentlich Neues nichts enthalten.

Zur Untersuchung des Türkischrothöles bringt Leopold Brühl***) eine gewogene Menge des Untersuchungsobjectes in einen graduirten Cylinder und schüttelt dieselbe (zur Zersetzung des ricinusölsulfosauren Ammoniaks, Kalis oder Natrons) zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, alsdann mit Aether. Letzterer nimmt die Ricinusölsulfosäure auf, deren Gewicht nach dem Verdunsten des Aethers festgestellt werden kann. Die Menge der mit in den Aether übergehenden Schwefelsäure ist für technische Untersuchungen nicht von Belang.

*) 50 *g* der Fettsäuremasse werden erhitzt, bis sich Dämpfe zu entwickeln anfangen, dann giesst man unter stetem Umrühren eine Mischung von 25 *cc* 95 procentigem Alkohol, 40 *cc* concentrirter Lauge und 25 *cc* Wasser zu; die Verseifung ist eine augenblickliche. Die Masse wird mit 1 *l* destillirtem Wasser 1 Stunde lang gekocht, so dass aller Alkohol verjagt ist. Die hiernach mit Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren werden gewaschen, zusammengeschmolzen und durch vorsichtiges Erhitzen von aller Feuchtigkeit befreit. Sind mechanische Unreinigkeiten vorhanden, so kann man die Fettsäuren durch ein Papierfilter (ohne Trichter] filtriren.

) Repert. d. analyt. Chemie **1, 235.

***) Ber. d. Oesterr. Ges. II, 47 durch Pharm. Centralhalle **22**, 391.

Ueber Phlobaphen, Eichenroth und Lohgerberei hat Carl Böttinger *) eine Abhandlung veröffentlicht, auf welche hier Bezug genommen wird, da dieselbe Analytisches nicht enthält.

Zur Untersuchung von Natronseifen hat Hope**) Anweisung gegeben, auf welche hier Bezug genommen wird, da dieselbe wesentlich Neues nicht enthält.

Bezüglich der Petroleumprüfung macht J. Schenkel***) folgende Vorschläge:

1) Ein Petroleum, welches unter 140° C. mehr als 5 Volumprocente und über 300° C. mehr als 10 Volumprocente Destillat ausgibt, ist zu verwerfen.

2) Der Handelswerth des Petroleums wird bestimmt durch die Anzahl Volumprocente, welche zwischen 145° und 300° C. überdestilliren; das zwischen diesen Temperaturgrenzen übergehende Petroleum nennt Verfasser 100 procentiges oder Normalpetroleum.

Neue Apparate zur Petroleum-Prüfung haben Braun,†) Wilh. Thörner††) und R. Vette†††) beschrieben. Bei der grossen Zahl der vorhandenen brauchbaren Petroleumprüfer begnüge ich mich damit, auf die neuconstruirten aufmerksam zu machen.

Analyse explosiver Salpetersäureäther und ihrer technischen Verwendungsformen. Zur qualitativen Analyse der Nitroglycerin-Sprengmittel behandelt Filipp Hess§) das in passender Weise möglichst fein zertheilte Präparat, je nachdem man es mit einem pulverig-plastischen oder mit einem gelatinösen Sprengmittel zu thun hat, mit wasserfreiem Aether oder mit einem Gemisch aus zwei Theilen solchen Aethers mit einem Theile wasserfreien Alkohols. Im ersteren Falle geht Nitroglycerin und, sofern solche vorhanden, Paraffin, Schwefel, Harz, Kampher, im letzteren ausserdem auch noch minder

*) Annalen der Chemie **202**, 269; vom Verfasser eingesandt.

) Chemical News **43, 219.

***) Pharm. Centralhalle **22**, 171.

†) Pharm. Handelsblatt [N. F.] No. 24 p. 47.

††) Repert. d. analyt. Chemie **1**, 242.

†††) Repert. d. analyt. Chemie **1**, 259.

§) „Ueber die chemische Analyse der Nitroglycerin-Sprengmittel", Separatabdruck aus den „Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens"; vom Verfasser eingesandt.

stark nitrirte Nitrocellulose (Collodiumwolle) in Lösung. Letztere wird auf dem Wasserbade bei circa 30° C. von Aether befreit. Im Rückstand kann man die Gegenwart des Nitroglycerins durch folgende Reactionen constatiren: Ein Tropfen des rückständigen Oeles mit einem Stückchen Fliesspapier herausgehoben, auf einen Amboss gebracht und gehämmert verursacht Explosion. Die alkoholische Lösung bildet mit alkoholischem Schwefelammonium zunächst Polysulfuret, endlich findet Schwefelabscheidung statt. Ein Tropfen des Oeles, mit salzsaurer Eisenvitriollösung erwärmt, gibt die Stickoxydreaction; mit einer sehr verdünnten schwefelsauren Jodkaliumstärkekleisterlösung und Zinkspänen erfolgt Bläuung der Flüssigkeit. Erscheint der ölige Rückstand des Aetherauszuges homogen, geruchlos und besitzt er ein specifisches Gewicht von 1,6, so besteht derselbe nur aus Nitroglycerin. Schwefel, Paraffin, Harz scheiden sich beim Verdunsten der Aetherlösung aus dem Nitroglycerin aus, wenn mehr als Spuren davon vorhanden sind. Ersterer kann an seiner Krystallform und sonstigen Eigenschaften leicht erkannt werden; Paraffin bleibt beim Waschen mit kaltem Weingeist ungelöst und kann nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier durch Schmelz- und Siedepunkt identificirt werden; Harz lässt sich durch Kochen mit Sodalösung verseifen und aus der so erhaltenen Lösung durch Fällen mit Salzsäure wieder isoliren. Das Vorhandensein von Kampher im Aetherauszuge verräth sich schon durch den Geruch.

Ist das Sprengmittel statt mit reinem Aether mit Aetheralkohol behandelt worden, so fällt man Mono- und Binitrocellulose zuerst durch Zusatz von Chloroform,*) colirt, presst ab, verdunstet die Lösung zuerst bei 30°, späterhin bei 80° C. und untersucht den Rückstand wie oben vorgeschrieben. Die ausgeschiedene Nitrocellulose ist durch ihre Entzündlichkeit, durch die Explosionsfähigkeit beim Schlagen zwischen Hammer und Amboss, durch ihr Verhalten gegen salzsaure Eisenvitriollösung und die Löslichkeit in kochender Schwefelnatriumlösung charakterisirt.

Der durch Aether nicht gelöste Theil des Sprengmittels wird mit heissem destillirtem Wasser ausgezogen. Die wässrige Lösung kann auf Nitrate, Chlorate, Carbonate nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse untersucht werden. Der Rückstand kann, wenn ursprünglich nur mit Aether extrahirt worden, noch Mono-, Bi- und Trinitrocellulose, wenn aber Aetheralkohol angewendet war, noch Trinitrocellulose, ausserdem

*) Vergl. diese Zeitschrift 19, 502.

aber noch andere in Alkohol, Aether und Wasser unlösliche Körper enthalten. Ist Mono- und Binitrocellulose zu vermuthen, so werden dieselben durch Behandlung mit Aetheralkohol gelöst und wie oben nachgewiesen. Das Vorhandensein von Trinitrocellulose ergibt sich bei der mikroskopischen Untersuchung im polarisirten Lichte, wobei dieselbe die Structur der Pflanzenelemente, aus welchen sie gebildet worden, aber ein ganz mattes Aussehen zeigt, während unnitrirte Cellulose hierbei ein lebhaftes Farbenspiel besitzt. Das Verhalten des Rückstandes zu salzsaurer Eisenvitriollösung und zu alkoholischer Aetzkalilösung, sowie Entflammbarkeit und Explosivität einzelner, mit der Lupe ausgelesener Partikel geben weitere Aufschlüsse. Ist Trinitrocellulose vorhanden, so kann dieselbe durch Kochen des Rückstandes mit Schwefelnatriumlösung, Filtriren und Auswaschen mit destillirtem Wasser von den in Wasser unlöslichen und noch nicht früher abgeschiedenen Bestandtheilen getrennt werden. Behandelt man den nunmehr erhaltenen Rückstand mit Salzsäure, so wird kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, eventuell auch Thonerde gelöst, während Kieselguhr, Randanit, Trippel, Thon, Thonerde, Sägespäne, Holzzeug, Holzmoder, Holzkohle, Braunkohle, Steinkohle eventuell im Rückstand bleiben. Ueber die organischen Bestandtheile des letzteren gibt zunächst die mikroskopische Untersuchung, sodann das Verhalten gegen Kalilauge und bei der trocknen Destillation in bekannter Weise Aufschluss. Nach Einäscherung des Rückstandes werden die in demselben enthaltenen Mineralien leicht durch die gewöhnliche Analyse erkannt.

Zur quantitativen Analyse wird der Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen im Exsiccator über Chlorcalcium*) bestimmt. Nitroglycerin wird durch geeignete Extraction mit Aether gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade bei sehr gelinder Temperatur eingedunstet. Hierbei trübt sich die bisher klare Flüssigkeit durch Abscheidung von Nitroglycerin; von diesem Momente an ist die Operation so lange zu beobachten, bis die Trübung wieder verschwindet und das Becherglas hierauf sofort von dem Wasserbade zu entfernen. Schliesslich wird dasselbe im Luftpumpen-Vacuum über Chlorcalcium völlig getrocknet, bis es keinen Geruch nach Aether, Essigäther oder dergleichen mehr zeigt und zwischen zwei Wägungen nach derweil erfolgter einmaliger

*) Man hüte sich, statt dessen Schwefelsäure anzuwenden, weil durch zufälliges Verschütten des Explosivstoffes in die Säure ernste Unglücksfälle eintreten können.

Evacuirung keine merkliche Gewichtsdifferenz nachzuweisen ist. Enthielt das Sprengmittel Harz, Paraffin oder Schwefel, so wird der wie oben erhaltene Rückstand*) mit Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt, die Harzlösung decantirt, mit destillirtem Wasser nachgewaschen, mit Salzsäure gefällt, das Harz auf einem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Der durch Waschen mit Weingeist von Nitroglycerin befreite Rückstand wird getrocknet und gewogen (Paraffin + Schwefel). Zur Trennung des Schwefels vom Paraffin erwärmt man mit wässrigem Schwefelammonium, lässt erkalten, durchsticht die Paraffinschicht, decantirt, wäscht mit Wasser nach, trocknet und wägt das Paraffin. Nitroglycerin und Schwefel werden hier aus den Differenzen bestimmt. Die Analyse der gelatinösen Sprengmittel wird nach dem früher in dieser Zeitschrift**) angegebenen Verfahren mit den Modificationen ausgeführt, welche sich nach den obigen Angaben von selbst verstehen. Ebenso können zur Trennung und Bestimmung der in Aether und Aetheralkohol unlöslichen Bestandtheile die für die qualitative Analyse vorgeschriebenen, beziehungsweise bekannte Methoden verwendet werden. Verfasser bemerkt noch, dass der Sprengwerth, selbst des so einfach zusammengesetzten Nobel'schen Kieselguhrdynamites durchaus nicht proportional dem Nitroglyceringehalte ist, so dass die Resultate der chemischen Analyse durch directe Sprengversuche im Kleinen zu controliren sein würden, wenn der Sprengwerth eines Präparates richtig beurtheilt werden soll.

Auf eine weitere Arbeit desselben Verfassers über die Zusammensetzung mehrerer Schiessbaumwollsorten***) mache ich aufmerksam, weil die in derselben mitgetheilten Methoden einfach und schnell ausführbar, aber im Wesentlichen nicht neu sind.

Zur Stickstoffbestimmung in Nitroglycerin, Dynamit, Sprenggelatine etc. benutzt C. H. Wolff†) den in Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse††) beschriebenen Tiemann'schen

*) Unter Anwendung möglichst geringer Aethermengen, am besten in einem continuirlich wirkenden Extractionsapparate (zur Vermeidung von Nitroglycerinverlusten) darzustellen.

**) 19, 502.

***) „Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens“, im Separatabdruck eingesandt.

†) Repertorium der analyt. Chemie 1, 193.

††) 6. Aufl. Bd. II. S. 155.

Apparat,*) bei welchem jedoch das Rohr c b nach dem Innern des Kolbens spitz ausgezogen ist. In den kleinen, circa 50 *cc* haltenden Zersetzungskolben kommt nun die gewogene Substanzmenge,**) dann fügt man***) je 5 *cc* vorher aufgekochte und wieder erkaltete Eisenchlorürlösung und Salzsäure hinzu, schliesst den Kolben und leitet Kohlensäure durch den ganzen Apparat bis die austretenden Gasblasen vollständig absorbirt werden. Alsdann erhitzt man sehr allmählich,†) nach beendeter Zersetzung stärker und kocht endlich bis auf wenige Cubikcentimeter ein. Die letzten Spuren Stickoxydgas werden durch Einleiten von Kohlensäure in das Messrohr übergeführt.

Ueber die Analyse photographischer Gelatine- und Collodium-Emulsionen macht J. M. Eder††) Angaben.

1) Gelatine-Emulsionen. Zur Bestimmung des Silbers werden von gelösten Emulsionen etwa 10 *g* abgewogen, mit dem 2—3fachen Volum Wasser und überschüssiger Salpetersäure einige Stunden im Wasserbade digerirt. Das durch diese Behandlung compact gewordene Bromsilber wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen und wie gewöhnlich bestimmt.†††) Getrocknete Gelatineemulsion wird in Wasser eingeweicht und in der Wärme gelöst. Mit Gelatineemulsion überzogene Glasplatten lässt man zuerst in Wasser anquellen, löst mittelst eines Spatels ab, trocknet und bringt jetzt erst zur Analyse. Die Wasserbestimmung geschieht durch Trocknen bei 100°. Zur Erkennung schädlicher Salze presst man eine grössere Menge der Gallerte durch grossmaschigen Canevas und macerirt 50 *g* davon mit kaltem Wasser 12—15 Stunden lang. Die etwa in der Emulsion enthaltenen löslichen Salze diffundiren in's Wasser und können qualitativ (nach mehrmaligem Erneuern des Wassers auch quantitativ) bestimmt werden. Häufig lässt sich auf diese Weise ermitteln, ob die Emulsion mittelst Bromkaliums

---

*) Vergl. eine andere vom Verfasser angegebene Modification dieses Apparates in dieser Zeitschrift **21**, 137.

**) Von Nitroglycerin und Sprenggelatine 0,10—0,14 *g*, von Dynamit 0,15 bis 0,18 *g*.

***) Nach Eder's Vorgang, siehe diese Zeitschrift **20**, 135.

†) Verfasser verwendet die leuchtende, nur circa 1,5 *cm* hohe Flamme des Bunsen'schen Brenners, welche in 8 *cm* Entfernung von dem die Bodenfläche des Kolbens schützenden Drahtnetz aufgestellt ist.

††) Dingler's pol. Journ. **239**, 475; vom Verfasser eingesandt.

†††) Ist neben Bromsilber auch Jod- und Chlorsilber vorhanden, so verfährt man mit den gesammelten Silberverbindungen nach einer der bekannten Methoden.

oder Bromammoniums hergestellt war. Alkohol wird beim Behandeln der Gelatine mit Schwefelsäure am Aethergeruch erkannt und durch die Destillationsprobe bestimmt. Carbolsäure und Thymol verrathen sich durch ihren Geruch. Zur Erkennung der Salicylsäure fällt man mit Alkohol, verdunstet, zieht mit Aether aus und prüft nach dem Verdampfen des Aethers mit Eisenchloridlösung. Silbernitrat kann durch den beim Betupfen mit Kaliumchromatlösung entstehenden tiefrothen Fleck erkannt und nach bekannter Methode bestimmt werden.

2) Collodium-Emulsionen. Zur Silberbestimmung befeuchtet man die in einem geräumigen Porzellantiegel befindliche getrocknete und gewogene Collodium-Emulsion (ungefähr 1 *g*) mit concentrirter Salpetersäure, erwärmt den Tiegel bis die Salpetersäure verdampft ist und erhitzt dann allmählich bis zum Glühen. Durch diese Operation erhält man Brom-, Chlor- und Jodsilber in fast gänzlich unzersetztem Zustande als Glührückstand. Man kann auch die von Aetheralkohol befreite Collodiumemulsion mit einem grossen Ueberschuss Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. längere Zeit erwärmen, wodurch das Pyroxylin *) aufgelöst wird und die Silberverbindung zu Boden fällt; sie wird dann gewaschen und weiter untersucht.

Zur Bestimmung des Lösungsmittels werden 50—100 *g* Emulsion der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man auf Essigsäure und Holzgeist Rücksicht zu nehmen hat. Zur Bestimmung überschüssigen Silbernitrats fällt man die Emulsion mit dem 8—10fachen Volumen Wasser, sammelt und trocknet den flockigen Niederschlag, löst ihn neuerdings in Aetheralkohol und fällt wieder mit Wasser. In den vereinigten wässrigen Filtraten ist das Silbernitrat leicht quantitativ zu bestimmen. In ähnlicher Weise kann bei Bromsilberemulsionen überschüssiges Bromid (in Chlorsilberemulsionen Chlorid) bestimmt werden. Gut gewaschene Emulsionen sollen nur Spuren davon enthalten.

3) Collodium-Gelatine-Emulsionen werden dargestellt durch Lösen von Collodiumwolle und Gelatine in einem Gemisch von Eisessig und Alkohol, oder durch Lösen der beiden Substanzen in oxalsäurehaltigem Alkohol, oder durch vorhergehendes Digeriren der Gelatine mit Salpetersäure resp. Königswasser, wodurch dieselbe derartig verändert wird, dass sie sich mit Alkohol mischen lässt, allerdings ohne dass man zugleich erhebliche Mengen Collodiumwolle in Lösung

*) und etwas Halogensilber. W. L.

bringen könnte. Im Handel kommt gegenwärtig nur nach dem ersten Verfahren bereitete Collodium-Gelatine-Emulsion vor. Zur Analyse fällt man dieselbe mit überschüssigem Wasser, sammelt das ausgeschiedene Gemenge von Bromsilber und Pyroxylin, trocknet bei 100°, wägt und glüht. Die Differenz ist Pyroxylin. Das wässrige Filtrat enthält den Leim, welcher nach einer der bekannten Methoden bestimmt wird. Die Menge der vorhandenen Essigsäure kann titrimetrisch ermittelt, der Alkohol nach dem Neutralisiren der Säure abdestillirt und aus dem specifischen Gewichte des Destillates bestimmt werden.

Der Nachweis von Fuselöl in Weingeist gelingt nach Hager*) am besten, wenn man den fraglichen Spiritus, falls er über 60 % Alkohol enthält, mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, etwas Glycerin zusetzt und auf Filtrirpapier verdunsten lässt. Nach Verflüchtigung des Weingeistes tritt der Fuselgeruch deutlich hervor. Um sehr geringe Mengen wahrzunehmen schiebt man in ein 17—20 *cm* langes ca. 1,5 *cm* weites und an beiden Enden offenes Glasrohr eine Rolle aus einem 15—18 *cm* langen und 8—10 *cm* breiten Stück starken Filtrirpapiers, so dass die Enden der Rolle ca. 1 *cm* von der Glasrohröffnung entfernt sind, die Papierrolle aus dem Glasrohr also auf keiner Seite hervortritt. Man füllt nun, um das Papier zu tränken, das Glasrohr mit dem verdünnten, glycerinhaltigen Weingeist, indem man die eine Oeffnung mit dem Finger verschliesst, giesst wieder aus und lässt das Rohr zuerst 1/4 Stunde in senkrechter, sodann in wagrechter Stellung bei einer 25° C. nicht übersteigenden Temperatur trocknen. Nach Verlauf von 24, 36, 48 Stunden (wenn der Weingeist verflüchtigt ist) prüft man auf Fuselgeruch. Bei Gegenwart ätherischer Oele muss man wie bei der quantitativen Prüfung destilliren, den Destillationsrückstand mit einem gleichen Volumen Wasser vermischen und durch angefeuchtetes Papier filtriren, um das ätherische Oel wenigstens zum grössten Theile abzuscheiden.

Die quantitative Bestimmung des Fuselöles führt Hager aus, indem er in einem Kölbchen von 150—200 *cc* Inhalt 100 *cc* Weingeist im Wasserbade so destillirt, dass der aus dem Wasserbade herausragende Theil des Kölbchens mit dem 5—7 *mm* weiten Dampfleitungsrohre bis zum höchsten Punkte des Apparates nicht mehr als 20 *cm* beträgt. Hierbei bleibt das Fuselöl vollständig im Rück-

*) Pharm. Centralhalle **22**, 236.

stand, je nach Umständen mit mehr oder weniger Wasser. Ist der Gehalt an Fuselöl sehr gering, so dass man 1 *l* Spiritus der Destillation unterwerfen muss, so versieht man den Glaskolben mit einem Trichterrohr, durch welches nachgefüllt werden kann. Hat man einen mehr als 70procentigen Spiritus, und beträgt die Höhe des aus dem Wasser des Wasserbades hervorragenden Theiles der Destillationsvorrichtung nicht mehr als 17 *cm*, so kann der Rückstand im tarirten Kolben als Fuselöl gewogen werden. Bei Anwendung eines schwächeren Weingeistes oder eines höheren Apparates ist der Rückstand wasserhaltig, und muss entweder nach Zugabe starken Weingeistes (ersten Destillates) nochmals rectificirt, oder mit Aether ausgeschüttelt werden. Die Aetherlösung wird destillirt, wobei schliesslich die Temperatur auf 60° zu steigern ist; man kann auch den Aether im tarirten Becherglase abdunsten lassen, welches mit Trichter ohne Abflussrohr bedeckt ist.

Etwa vorhandenes ätherisches Oel wird abgeschieden, indem man vor der Destillation 4—5 % Glycerin zusetzt, den Destillationsrückstand *) mit ca. 20 % seiner Menge 45procentigem Weingeist mischt, und nach halbtägigem Beiseitestellen durch angefeuchtetes Papier filtrirt.

Prüfung von Hefe. Zur Bestimmung der flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren in saurem Hefengut wird nach M. Delbrück**) zuerst die Gesammtsäure titrirt, sodann werden 100 *cc* des Hefengutes in einem 300 *cc* fassenden Kochkolben auf etwa 25 *cc* eingekocht, mit Wasser auf 100 *cc* aufgefüllt und diese Operation noch zweimal wiederholt. Der nach dem Abkühlen auf genau 100 *cc* gebrachte Rückstand wird zur Bestimmung der nicht flüchtigen (Milch-) Säure nochmals acidimetrisch titrirt; die Differenz beider Säuremengen ergibt den Gehalt an flüchtigen Säuren im Hefengut (Fettsäuren).

Bezüglich Werthschätzung der Hefe bemerkt M. Hayduck***), dass die Gährkraft der Presshefe ihrem Stickstoffgehalte ungefähr proportional sei. Für die Praxis empfiehlt er jedoch folgende Gährkraftbestimmung; 5 *g* Presshefe werden mit 400 *cc* 10procentiger Zuckerlösung zusammengebracht und nach 24stündiger Gährung bei 30° der

*) Schmilzt man denselben im bedeckten Becherglase mit etwas Paraffin oder Wachs, so nehmen diese das ätherische Oel auf, dessen Menge sich aus dem Mehrgewicht des festen Schmelzkuchens nach dem Abwaschen und Trocknen mit Filtrirpapier ergeben würde.

) Dingler's pol. Journ. **240, 392.

***) Chemiker-Zeitung **5**, 20; Dingler's pol. Journ. **240**, 396.

Gewichtsverlust, welcher durch Entweichen der mit Schwefelsäure getrockneten Kohlensäure entstand, mit der Wage bestimmt.

Auf Mittheilungen über Form und Grösse der Hefezellen verschiedener Herkunft von Wittelshöfer*) und M. Hayduck*) kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

Die Bestimmung des Zuckers erfolgt in den Zuckerfabriken Belgiens und Frankreichs nach dem sogenannten Titrage-Verfahren. Fr. Böckmann**) theilt über diese sonderbare Bestimmungsweise, sowie über die neuen Verkaufsbedingungen der Raffinerie française folgendes mit: Ursprünglich fand man die »Titrage« (Grädigkeit), indem man den betreffenden Zucker polarisirte und seinen Aschengehalt ermittelte. Letztere Zahl wurde mit 5 multiplicirt und der so erhaltene »Aschencoëfficient« vom Zuckergehalte abgezogen. Die hierbei gefundene Zahl (Titrage) sollte den Raffinationswerth (Rendement) d. h. die bei der Raffination zu gewinnende Gewichtsmenge krystallisirten Zuckers mehr oder weniger genau repräsentiren. Da angeblich die überdies die Anwendung von Messgefässen bedingende Polarisationsmethode zu wenig übereinstimmende Resultate ergab, ist man seit etwa 10 Jahren dazu übergegangen, den Rohrzucker aus der Differenz zu berechnen. Man ermittelt nämlich den Aschengehalt nach Scheibler***) und den Wassergehalt durch Trocknen von 5 *g* Zucker im Trockenschrank bei 100°. Mit diesen beiden Bestimmungen ist die Analyse beendigt. In nach allgemeiner Uebereinkunft der Handelschemiker festgestellten Tabellen liest man aus dem gefundenen Aschengehalte den Gehalt an »Inconnu« ab. Letzteres, welches dem organischen Nicht-Zucker entsprechen soll, findet man bei niedrigem Aschengehalte annähernd durch Multiplication des letzteren mit 0,8; bei steigendem Aschengehalte wächst aber dieser Multiplicationsfactor, und bei allen Zuckern, welche mehr als 2,5 % Asche haben, wird das »Inconnu« als absolut gleich dem gefundenen Aschengehalte angenommen. Addirt man Asche, Wasser und Inconnu zusammen und zieht diese Summe von 100 ab, so erhält man den Rohrzucker. Von letzterem wird der Aschencoëfficient abgezogen und die schliesslich erhaltene Zahl als Titrage notirt. Der Coëfficient 5 wird noch für den Markt Antwerpen gebraucht, während

*) Dingler's pol. Journ. **240**, 461; vom Verfasser eingesandt.

) Die Deutsche Zuckerindustrie **6, 991 u. 1058.

***) Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen 1879 S. 789.

für den Markt Paris nach den neuen Bedingungen der Raffinerie française das Rendement mit dem Coëfficienten 4 für den Aschengehalt und 2 für das Unkrystallirbare (Glykose) berechnet wird. Von diesem Rendement, bei welchem Bruchtheile eines Grades unberücksichtigt bleiben, werden $1^1/_2$ % als Verlust abgezogen und die Fakturen werden nach der in dieser Weise ermittelten Titrage festgestellt. Unter den belgischen Handelschemikern hat sich die stillschweigende Uebereinkunft gebildet, die Glykose zwar mit dem Coëfficienten 2 in Abzug zu bringen, dagegen aber als constanten Procentgehalt an Glykose die Zahl 0,05, also so gut wie nichts, anzunehmen. Es ist, wie auch Verfasser hervorhebt, klar, dass diese Differenzmethode genaue Werthe nicht geben kann.

Versuche von Henry A. Mott*) über die Zuckerabsorption durch Knochenkohle haben gezeigt, dass 10 *g* Knochenkohle aus einer Lösung von reinem Zucker (26,048 *g* in 100 *cc*) so viel Zucker absorbiren, dass der Procentgehalt um 0,3—0,35 % vermindert wird. Eine eben so starke Lösung von Rohzucker verlor bei Behandlung mit 10 *g* Beinschwarz 0,10—0,66 % gemäss Polarisationsprobe, aber nur 0,30—035 %, wenn invertirt wurde. Da 2 *g* Beinschwarz zur Entfärbung einer vorher mit basisch essigsaurem Bleioxyde behandelten Zuckerlösung genügen, so kann der Einfluss der Knochenkohle auf die Stärke einer Zuckerlösung auf ein unmerkliches Minimum herabgemindert werden.

Ueber Prüfung des Malzextractes macht H. Hager**) folgende Angaben: Beim Vermischen der concentrirten Lösung mit Weingeist muss eine milchige Trübung erfolgen, deren Flocken sich bald zu grösseren Massen zusammenballen. Die Lösung in der drei- bis vierfachen Menge Wasser muss mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide Trübungen und Niederschläge geben. Jodjodkalium erzeugt meist einen dunklen, blau nuancirten Niederschlag. Pikrinsäure und Gerbsäure sollen starke Niederschläge erzeugen. Zur Bestimmung der Trockensubstanz löst man ein Quantum des Extractes in gleich viel Wasser und bestimmt das specifische Gewicht dieser (trüben) Lösung (bei 17,5 ° C.).

Die Zahlen der nachfolgenden Tabelle können auch für andere, mehr oder weniger Traubenzucker enthaltende Extracte benutzt werden.

*) Chem. News 41, 287.

**) Pharm. Centralhalle 22, 368.

Tabelle der specifischen Gewichte der Extractlösungen, besonders des Malzextractes, und deren Gehalt an Trockensubstanz (bei 110° C. bestimmt).

(Hager, Auct.) Temperatur 17,5° C.

Proc. Trocken-gehalt.	Spec. Gewicht.	Proc. Trocken-gehalt.	Spec. Gewicht.	Proc. Trocken-gehalt.	Spec. Gewicht.	Proc. Trocken-gehalt.	Spec. Gewicht.	Proc. Trocken-gehalt.	Spec. Gewicht.
50	1,2303	40	1,1741	30	1,1258	20	1,0824	10	1,0406
49,5	1,2271	39,5	1,1717	29,5	1,1235	19,5	1,0803	9,5	1,0385
49	1,2239	39	1,1692	29	1,1202	19	1,0782	9	1,0363
48,5	1,2208	38,5	1,1667	28,5	1,1181	18,5	1,0762	8,5	1,0342
48	1,2178	38	1,1643	28	1,1159	18	1,0741	8	1,0321
47,5	1,2148	37,5	1,1618	27,5	1,1138	17,5	1,0721	7,5	1,0300
47	1,2119	37	1,1594	27	1,1117	17	1,0700	7	1,0279
46,5	1,2090	36,5	1,1569	26,5	1,1096	16,5	1,0679	6,5	1,0258
46	1,2062	36	1,1545	26	1,1075	16	1,0658	6	1,0238
45,5	1,2035	35,5	1,1521	25,5	1,1054	15,5	1,0637	5,5	1,0218
45	1,2007	35	1,1497	25	1,1033	15	1,0616	5	1,0197
44,5	1,1979	34,5	1,1473	24,5	1,1012	14,5	1,0595	4,5	1,0176
44	1,1952	34	1,1449	24	1,0991	14	1,0574	4	1,0154
43,5	1,1924	33,5	1,1425	23,5	1,0971	13,5	1,0553	3,5	1,0133
43	1,1897	33	1,1401	23	1,0950	13	1,0532	3	1,0112
42,5	1,1870	32,5	1,1377	22,5	1,0929	12,5	1,0511	2,5	1,0092
42	1,1844	32	1,1353	22	1,0908	12	1,0490	2	1,0072
41,5	1,1818	31,5	1,1329	21,5	1,0887	11,5	1,0469	1,5	1,0053
41	1,1792	31	1,1305	21	1,0866	11	1,0448	1	1,0035
40,5	1,1767	30,5	1,1281	20,5	1,0845	10,5	1,0427	0,5	1,0017

Mit jedem Temperaturgrade (C.) vermehrt oder vermindert sich das Gewicht

bei 45—50 % Extractgehalt um 0,00038
« 40—44 « « « 0,00034
« 35—39 « « « 0,00030
« 30—34 « « « 0,00027
« 25—29 « « « 0,00023
« 20—24 « « « 0,00020
« 10—19 « « « 0,00017

Der Gehalt der Extracte an Traubenzucker beeinflusst das specifische Gewicht ihrer Lösungen etwas, so dass die Angaben der obigen Tabelle nur als auf etwa 0,25 % genau gelten können. Enthält das Malz-

extract Rohrzucker, so ist bei gleichem Trockensubstanzgehalt das specifische Gewicht der Lösung höher. Während die 50 procentige Malzextractlösung ein specifisches Gewicht von 1,2303 besitzt, hat eine 50 procentige Rohrzuckerlösung ein solches von 1,2329.

Die Bestimmung der Diastase, deren Gehalt bezüglich der günstigen Wirkung eines Malzextractes auf die Verdauung von Bedeutung ist, bewirkt Hager nach einer Methode von Dunstan und Dimmock.*) 0,1 *g* Stärke werden in 100 *cc* heissen Wassers gelöst und 10 *cc* einer 10 procentigen Malzextractlösung zugegeben. In eine zweite Flasche werden zu ebenso bereiteter Stärkelösung 20 *cc* der gleichen Malzextractlösung gefügt; beide Mischungen lässt man bei 35—40° C. stehen. Nach dreistündiger Digestion prüft man einige Tropfen der Flüssigkeit auf einer Glastafel mit Jodjodkaliumlösung. Ist in der zweiten Flasche kein Stärkemehl mehr nachzuweisen, wohl aber in der ersten, so wiederholt man das Experiment mit denjenigen Mengen Malzextractlösung, welche zwischen 10 und 20 *cc* liegen (18,16 *cc* etc.). Waren zur Umsetzung von 0,1 *g* Stärke 15 *cc* der zehnprocentigen Malzextractlösung erforderlich, so erfordert 1 Theil Stärkemehl zur Umwandlung in Zucker 15 Theile Malzextract.**) 100 Theile gutes Malzextract sollten mindestens 10 Theile Stärkemehl während 5 stündiger Digestion bei 50—60° C. in Zucker verwandeln. Bei echtem Malzextract***) muss diese Umwandlung auch dann eintreten, wenn vor Anstellung des Versuches die Extractlösung mit etwas Calcium- oder Magnesiumcarbonat neutralisirt war.

Ueber die physikalisch-chemische Bodenanalyse hat Niccolo Pellegrini,†) über die chemisch-physikalische Analyse der Thonböden F. Sestini††) Mittheilungen gemacht, auf welche hier Bezug genommen werden muss.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln ist durch die Beschlüsse der zu Halle abgehaltenen Conferenz†††) vorläufig wohl

*) Archiv d. Pharm. 1879, II, 468.

**) 1 Theil Diastase vermag 2000 Theile Stärkemehl in Zucker zu verwandeln, am schnellsten bei 75° C.

***) Wenn es während der Bereitung nur bei gelinder, am besten 69° C. nicht übersteigender Wärme eingedunstet war.

†) Landw. Versuchsstationen **25**, 48.

††) Landw. Versuchsstationen **25**, 47.

†††) Siehe diese Zeitschrift **21**, 286.

zum praktischen Abschluss gekommen, so dass die Verhandlungen der (X.) Section für landwirthschaftliches Versuchswesen der Naturforscherversammlung zu Danzig 1880*) nur noch erwähnt zu werden brauchen. Dasselbe gilt bezüglich der Arbeiten von Rich. Wagner,**) R. Hercher und Paul Wagner,***) A. Stutzer,†) A. Grupe und B. Tollens††) sowie schliesslich auch betreffs der interessanten Verhandlungen der Versammlung von Versuchsstationsmitgliedern in München,†††) welche als Vorläufer der allgemeineren Versammlung in Halle ganz besonders hervorgehoben zu werden verdient.

Zum Nachweise des Schwefelkohlenstoffs in der Bodenluft §) hat F. König §§) eine Methode angegeben, auf welche hier aufmerksam gemacht wird, da dieselbe schon wegen der erforderlichen complicirten Apparate wohl nur für engere Kreise Interesse haben dürfte.

Erkennung verdorbener Samen. A. Ladureau §§§) hat gefunden, dass das Oel frischer Samen neutral reagirte, während in dem Oele alter Samen, welche ihre Keimfähigkeit eingebüsst hatten, freie Fettsäuren nachweisbar waren. Nach v. Rechenberg*†) enthalten allerdings die Fette der Oelsamen nur Spuren freier Fettsäuren, jedoch ist die Menge der letzteren in unreifen Samen bedeutend grösser, als in reifen; während des Keimens tritt dann wieder eine Zersetzung der Neutralfette unter Bildung freier Fettsäuren ein.

Ueber die Eiweisskörper verschiedener Oelsamen hat H. Ritthausen**†) eine eingehende Arbeit geliefert, in welcher er unter anderem auch wiederum darauf aufmerksam macht, dass durch die bisher übliche Multiplication des Stickstoffgehaltes mit 6,25 der Eiweissgehalt der

*) Landw. Versuchsstationen **26**, 353 ff.

**) Chem. Industrie 1881 No. 6: vom Verfasser eingesandt.

***) Landw. Versuchsstationen **27**, 1.

†) Chemiker-Zeitung **5**, 74.

††) Journal f. Landwirthschaft **30**, 1.

†††) Landw. Versuchsstationen **17**, 275.

§) Vergl. hierzu H. Fresenius, Weinbau 1879, p. 98.

§§) Weinlaube **13**, 542.

§§§) Chem. Centralblatt **13**, 44.

*†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 2216.

†) Pflüger's Archiv f. d. gesammte Physiologie **21, 81; vom Verfasser eingesandt. Vergleiche hierzu auch die Abhandlung desselben Autors über Vicin und Convicin, sowie über die Einwirkung von Salzlösungen auf Conglutin und Legumin im Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **24**, 202.

Samen sich viel zu hoch ergebe. Nach des Verfassers Untersuchungen muss vielmehr der Factor 5,5, welcher einem Stickstoffgehalte der Eiweisskörper von 18,17 % entspricht, bei der Berechnung letzterer aus dem bei der Analyse von Samen oder deren zur Thierernährung verwendeten Pressrückständen gefundenen Stickstoffgehalte überall als richtiger in Anwendung gebracht werden.

Die Abhandlung von O. Kellner*) »Zur Bestimmung der Eiweissstoffe und der nichteiweissartigen Stickstoffverbindungen in den Pflanzen« wird hier als rein polemisch nur erwähnt.

Beiträge zur Chemie von Nigella sativa hat Henry G.-Greenish**) geliefert. Ich muss mich damit begnügen, an dieser Stelle auf die sehr fleissige Arbeit aufmerksam zu machen.

Zur Prüfung des Senföles***) hat Flückiger†) die Bildung des Thiosinnamins aus demselben durch Einwirkung des Ammoniaks ††) herangezogen. 1 Molecül Senföl = 99 gibt theoretisch 116 Thiosinnamin (117,7 %). 5 *g* reines, von Schimmel & Co. selbst destillirtes Senföl wurden mit 2,5 *g* absolutem Alkohol und 8,6 *g* Ammoniak von 0,960 spec. Gew. in einem leicht verschlossenen Kölbchen auf ungefähr 60° erwärmt. Nach einer Viertelstunde klärte sich das Gemisch, färbte sich gelb und nach einer Stunde war der Senfölgeruch verschwunden. In einem Uhrglase auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine weitere erhebliche Gewichtsabnahme erfolgte, wurde beim Erkalten eine weisse Krystallmasse von Thiosinnamin erhalten, welche nach völligem Austrocknen über Schwefelsäure 5,634 *g*, also 112 % des angewendeten Senföles wog. Andere, mit leichten Abänderungen des Verfahrens angestellte Versuche ergaben 111, 112,3 und 115,7 % Thiosinnamin. 4 *g* eines mit Schwefelkohlenstoff gefälschten Senföles hingegen lieferten nur 3,6 *g* = 90 % Rückstand.

---

*) Landw. Versuchsstationen **27,** 101.

**) Pharmaceutical Journal 15. Mai und 19. Juni 1880; vom Verfasser eingesandt.

***) Vergleiche diese Zeitschrift **3,** 386; **11,** 410; **20,** 125.

†) Pharm. Ztg. **25,** 460.

††) Diese sehr saubere Reaction ist allerdings mit einem unvermeidlichen Fehler behaftet, da die Wirkung des Ammoniaks sich nicht allein auf Bildung des Thiosinnamins beschränkt, vielmehr stets etwas Ammoniumsulfocyanat entsteht. Die Menge des letzteren bleibt jedoch immer sehr gering, wenn man nur Digestionswärme und nicht viel mehr Ammoniak anwendet, als theoretisch erforderlich.

Der Verfasser erwähnt noch, dass zur Nachweisung des Schwefelkohlenstoffes im Senföle es unter allen Umständen am gerathensten ist, den ersteren, wenn es die Menge irgend erlaubt, abzudestilliren *) und besonders sein specifisches Gewicht und seinen Siedepunkt zu bestimmen. Auch das specifische Gewicht des zu prüfenden Oeles vor und nach der Destillation bietet werthvolle Anhaltspunkte.

Die bei der Luck'schen Probe vorgeschriebene Destillation umgeht Bertram **), indem er 20 Tropfen einer gesättigten Auflösung von Aetzkali in absolutem Alkohol mit 10 *cc* Alkohol verdünnt und mit dieser Lösung 10 Tropfen des zu prüfenden Senföles eine Minute lang schüttelt, dann mit Essigsäure übersättigt und mit Kupfervitriol prüft. Eine so verdünnte Kalilösung wirkt innerhalb der angegebenen kurzen Zeit auf reines Senföl nur wenig ein; immerhin entsteht auch bei letzterem eine unliebsame Trübung, nach einiger Zeit sogar ein weisslicher Absatz, der jedoch nicht wohl mit dem rothgelben Niederschlage aus schwefelkohlenstoffhaltigem Senföle zu verwechseln ist.

(Flückiger.)

Auf Mittheilungen von Edwin Johanson ***) über gefälschtes Senföl kann hier nur aufmerksam gemacht werden, da dieselben analytisch Neues nicht enthalten.

Zur Prüfung des Perubalsams auf Verfälschungen. Der Perubalsam ist nach Flückiger †) ein Gemenge von ungefähr $^2/_3$ oder etwas weniger Zimmtsäure-Benzyläther, sogenanntem Cinnameïn mit $^1/_3$ oder mehr braunschwarzem Harz ††) nebst einigen wenigen Procenten Zimmtsäure, sowie höchst wahrscheinlich noch von anderen Stoffen, z. B. Benzylakohol, Zimmtsäure, Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin) und Benzoësäure in untergeordneten Mengen. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° 1,140 (oder 1,380 als Minimum?) bis 1,145 (oder 1,147 als Maximum?)

Der Perubalsam wird in ausgedehntester Weise gefälscht. Manche der hierbei benutzten Zusätze verrathen sich dem aufmerksamen Auge dadurch, dass der gefälschte Balsam fadenziehende Tropfen gibt, was bei reiner Waare nicht der Fall ist. Kolophonium, durch etwas Wein-

*) Vergleiche E. Luck, Nachweisung von Schwefelkohlenstoff in ätherischem Senföle, diese Zeitschrift **11**, 410.

) Pharm. Ztg. **25, 461.

***) Pharm. Zeitschr. f. Russland **20**, 518.

†) Pharm. Ztg. **26**, 222.

††) Welches von Alkalien nicht rasch angegriffen wird.

geist verflüssigte Benzoë, Styrax, Copaivabalsam. Ricinusöl würden das specifische Gewicht des Balsams vermindern. 10 Tropfen eines mit den erstgenannten vier Verfälschungsmitteln versetzten Balsams geben, mit 4 Decigramm gelöschtem Kalk gemischt, eine harte, nicht mehr knetbare Masse *), während reiner Balsam ein weichbleibendes, nicht erhärtendes Gemenge liefern soll. Letzteres erhärtet auch nach längerem Verweilen im Wasserbade nicht. Ein Zusatz von Ricinusöl oder anderem fetten Oel wird durch diese Kalkprobe nicht angezeigt. beim Erwärmen eines solchen Kalkgemenges tritt jedoch der Fettgeruch deutlich hervor **), wenn nicht sehr wenig Fett zugesetzt ist.

Mit dem dreifachen Gewichte Schwefelkohlenstoff geschüttelt, trennt sich echter Balsam in dunkelbraunes, dem Glase fest anhängendes Harz und eine wenig gefärbte Lösung von Cinnameïn in Schwefelkohlenstoff. Gefälschter Balsam gibt oft eine sehr dunkle Schwefelkohlenstofflösung. Der Gehalt an Cinnameïn ist jedoch zu veränderlich, oder, vielleicht richtiger ausgedrückt, das Verhalten des Cinnameïns zu Schwefelkohlenstoff ist allzusehr von etwaigen Zusätzen der käuflichen Balsame mitbedingt, um die Aufstellung bestimmter Grenzwerthe für die im Perubalsam vorkommenden Mengen als zulässig erscheinen zu lassen. Unverfälschter Balsam gibt, mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, die anfangs erwähnte Menge von $^2/_3$ oder etwas weniger Cinnameïn. Reiner erhält man letzteres durch Extrahiren des Balsams mit (bei 60—70° C. siedendem) Petroleumäther. Diese Auflösung ist ganz farblos und hinterlässt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ungefähr die Hälfte vom Gewichte des in Anwendung gezogenen Balsams an sehr wohlriechendem Cinnameïn.

Zur Bestimmung der freien Zimmtsäure kocht Flückiger 50 Theile Balsam zwei Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers mit einer aus 20 Theilen Kalk und 500 Theilen Wasser bereiteten Milch, filtrirt die siedende Flüssigkeit, wäscht die kalkhaltige Masse zweimal mit je 200 Theilen heissen Wassers nach und verdunstet die so erhaltene Lösung von zimmtsaurem Kalke auf 200 Theile. Hierbei färbt sich dieselbe mehr und mehr gelb, entwickelt auch Cumaringeruch. Man übersättigt mit Salzsäure, lässt einige Stunden kalt stehen, sammelt die ausgeschiedene Zimmtsäure, presst nach dem Abtropfen zwischen Löschpapier und trocknet sie zuerst an der Luft,

*) Gilt noch für Gemenge mit ungefähr 10 % Verfälschungsmittel.

**) Beim Glühen entstehen eventuell die höchst eigenthümlich riechenden Zersetzungsproducte des Ricinusöles.

sodann im Wasserbade. Dieselbe bildet, aus reinem Balsam dargestellt, lose, nicht schmierige, etwas bräunliche Kryställchen, deren Gewicht $1^1/_2$—2 Theile, also 3—4 % zu betragen pflegt. Sie soll sich erst in 100 Theilen kochenden Wassers lösen (Benzoësäure löst sich bei 100° schon in 15 Theilen Wasser). Beim Erkalten der heiss gesättigten wässrigen Lösung schiesst die Zimmtsäure grösstentheils wieder an. Schüttelt man 2 Theile der in dieser Art gereinigten Krystalle mit einem Theile Kaliumpermanganat und 20 Theilen lauen Wassers in einem Kölbchen, so entwickelt sich starker Bittermandelölgeruch durch Entstehung von Benzaldehyd ($C_9H_8O_2 + 4O = H_2O + 2CO_2 + C_6H_5CHO$).

Zur Prüfung des Perubalsams speciell auf Styrax und Kolophonium macht Ad. Döscher*) noch folgende Angaben: Digerirt man an einem mässig warmen Ort 2 *g* reinen Perubalsam mit 10 *g* Petroleumäther, lässt 30 Tropfen von dem klar abgegossenen Auszuge auf einem Uhrglase verdunsten und erwärmt den fast farblosen öligen Rückstand schwach mit 5 Tropfen officineller roher Salpetersäure, so färbt derselbe sich gelb. Enthielt der geprüfte Perubalsam 10 % Kolophonium oder Styrax, so wurde eine grünblaue, später in schmutzig grüngelb übergehende Färbung erhalten; gewöhnlich ist die gelbe Reaction des Perubalsams nebenbei zu erkennen. Ob der Zusatz Kolophonium war, lässt sich durch Anstellung der Grote'schen Kolophoniumprobe **) ermitteln.

Copaiva-Balsam ***) prüft C. Grote†) auf eine Verfälschung mit Kolophonium, indem er ein erbsengrosses Stück des durch Eintrocknen auf dem Wasserbade ††) erhaltenen Copaivaharzes mit 4—5 *cc* Petroleumäther übergiesst. Das Harz zergeht nach und nach, es resultirt eine weisslich-trübe Flüssigkeit, aus der das Trübende sich absetzt und nach einiger Zeit so fest an der Glaswand anbackt, dass auch beim Schütteln die Flüssigkeit klar bleibt. Kolophonium, mit Petroleumäther übergossen, zergeht darin auch und liefert eine trübe Flüssigkeit, aus der sich das

*) Pharm. Ztg. **26**, 238.

) Diese Zeitschrift **20, 309.

***) Vergleiche diese Zeitschrift **4**, 260; **6**, 489; **13**, 347; **14**, 404; **15**, 495; **17**, 257, 259, 394.

†) Pharm. Centralhalle **22**, 88.

††) Soweit, dass sich der erkaltete Rückstand zwischen den Fingern zu einer Kugel formen lässt. Die Consistenz ist von Wichtigkeit, da bei zu weicher Beschaffenheit des Harzes die Ausscheidung aus Petroleumäther nur sehr langsam oder gar nicht am Glase anbackt.

Trübende beim Stehen als grauweisse Masse absetzt; diese backt aber nicht am Glase an, sondern lässt sich selbst nach tage- oder wochenlangem Stehen noch völlig wieder aufschütteln. Enthält der Balsam Kolophonium beigemengt, so backt je nach dem Procentgehalte das in Petroleumäther Unlösliche erst nach längerem Stehen oder gar nicht am Glase an. Bei einem 10 % oder mehr betragenden Gehalte von Kolophonium sollen die Resultate dieser Methode stets durchaus sicher und unzweifelhaft sein; selbst nach tagelangem Stehen lässt der Absatz sich aufschütteln. Zur Prüfung der Methode hat Grote sich entsprechende Gemische aus reinem Angostura-, Carthagena-, Demerara- und Para-Balsam mit verschiedenen Mengen Kolophonium selbst dargestellt. Bei allen 4 Sorten waren die Resultate gleich sicher. Mit Kolophonium verfälschter Balsam ist in der Regel durch Zusatz von Gurjun-Oel*) wieder auf seine ursprüngliche Consistenz gebracht.

Nachweis von Mineralsäuren neben organischen Säuren. Mischt man nach A. Jorissen**) im trocknen Reagircylinder einen Tropfen des ätherischen Gurjun-Balsamöles (Dipterocarpus-Oeles) mit 25 Tropfen Eisessig, so erhält man eine farblose Mischung, die auch bei Zusatz von einem Tropfen reinen Essigs***) oder organischer Säure ungefärbt bleibt. Enthielt der zugefügte Essig jedoch nur 5 Tausendstel Schwefelsäure (oder andere Mineralsäure), so entsteht eine anfangs rosa, später violett werdende Färbung, welche durch Zusatz von 30 Tropfen Alkohol nicht verschwindet. Die Reaction kann einerseits zum Nachweis anorganischer Säuren neben organischen, andrerseits zur Unterscheidung des ätherischen Gurjun-Balsam- und des Copaiva-Balsam-Oeles dienen, welches letztere dieselbe nicht gibt.

Zur Bestimmung des Gesammt-Alkaloidgehaltes der Chinarinden und Chinapräparate haben zwei Mitglieder der zur Bearbeitung einer neuen Deutschen Pharmakopöe zusammenberufenen Commission Methoden angegeben, welche hier ausführlich mitgetheilt werden, um bei der Wichtigkeit des Gegenstandes eine vielseitige kritische Behandlung zu ermöglichen.

---

*) Ueber Erkennung des ätherischen Gurjun-Balsam- resp. Dipterocarpus-Oeles vergleiche die Angaben des nächstfolgenden Artikels. W. L.

**) Note sur l'Essence de Diptérocarpe; Extrait du Journal de Pharmacie d'Anvers; vom Verfasser eingesandt.

***) und weiteren 4—6 Tropfen Eisessig zur Klärung des Gemisches.

Nach Flückiger*) kocht man 20 *g* fein gepulverte Chinarinde in einer Schale mit 80 *g* Wasser auf, lässt den Brei erkalten, rührt dazu eine aus 5 *g* Kalk und 50 *g* Wasser bereitete Milch und dampft im Wasserbade ein, bis das Gemenge in bröcklige. noch etwas feuchte, kleine Klümpchen verwandelt ist. Diese werden nun in dem Fig. 32 abgebildeten Extractionsapparate **) mit Aether ausgezogen, bis einige Tropfen des bei C abfliessenden Aethers mit ungefähr gleich viel Kalium-quecksilberjodidlösung***) geschüttelt keine Trübung von gefälltem Alkaloid mehr zeigen. Jedenfalls muss der Aether nahezu einen Tag lang durch das Pulver getrieben werden. Zur erhaltenen ätherischen Lösung gebe man 36 *cc* Zehntel-Normal-Salzsäure, destillire den Aether ab und füge noch so viel Salzsäure bei, als nöthigenfalls erforderlich ist, um die Flüssigkeit anzusäuern. Nachdem dieselbe von den grünlichen, schmierigen Flocken abfiltrirt und abgekühlt ist, mischt man 40 *cc* Zehntel-Normal-Natron bei und wartet die Klärung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit ab. Dieselbe muss nun noch nach und nach so lange mit Aetznatronlauge von 1,3 specifischem Gewicht versetzt werden, als dadurch Alkaloid gefällt wird. Der Niederschlag wird mit möglichst wenig kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis die ablaufenden Tropfen, an die Oberfläche einer kalt gesättigten, neutralen, wässrigen Chininsulfatlösung gleitend, keine Trübung mehr hervorrufen. Das Filter wird gelinde zwischen Löschpapier gepresst, an der Luft getrocknet, und der Inhalt, welcher sich dann leicht vom Papier abnehmen lässt, auf einem Uhrglase zuerst über Schwefelsäure und schliesslich im Wasserbade völlig ausgetrocknet. Hierbei sintert er nicht zusammen. Das Gewicht desselben entspricht der Gesammtmenge der vorhandenen Alkaloide. Zur qualitativen Probe, ob Chinin darin enthalten ist, kocht man ein wenig des Gemenges mit dem dreihundert-

Fig. 32.

A

B

C

*) Pharm. Ztg. **26**, 245.

**) Das Rohr ist bei A 2,5 *cm* weit und von A bis B 16 *cm* lang. Bei B wird ein Messingsiebchen eingelegt, auf welchem ein Scheibchen Filtrirpapier durch einen Baumwollpfropf festgehalten wird. Das Rindenpulver klopft man ziemlich dicht auf den letzteren und bedeckt es bei A wieder in gleicher Weise wie bei B mit Baumwolle. Die Handhabung dürfte ohne Weiteres verständlich sein.

***) 332 *mg* Jodkalium 454 *mg* rothes Quecksilberjodid in 100 *g* Wasser.

fachen Gewichte Wasser eine Stunde lang und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt aus der Flüssigkeit etwas Chininhydrat. 5 Theile der davon abgegossenen Lösung mit einem Theile Chlorwasser versetzt nehmen eine schön grüne Farbe an, wenn man sofort Ammoniak zutröpfelt.

Statt des Aethers, welcher am besten befähigt ist, ziemlich dicht eingestopftes Rindenpulver noch zu durchdringen, kann man auch Chloroform, Weingeist oder niedrig siedendes Petroleum verwenden.

Will man die Methode zur Prüfung der China-Extracte verwerthen, so empfiehlt es sich, die Menge des Kalkes je nach der Consistenz des Extractes beträchtlich zu erhöhen, so dass eine genügende Zertheilung desselben bewirkt wird.*)

C. Schacht**) mischt 5 *g* fein gepulverte Chinarinde mit 2,5 *g* frisch gelöschtem Kalk in einer Porzellanschale innig durch, rührt mit 30 *g* destillirten Wassers zum dünnen Brei an und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Die erhaltene Masse wird in der Porzellanschale zerrieben und in einem Extractionsapparate***) mit Weingeist erschöpft. Der spirituöse Auszug wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Spiritus befreit. Den Rückstand reibt man mit etwas Wasser gut an und wäscht auf dem Filter mit Wasser so lange aus, bis ein ablaufender Tropfen mit Natronlauge sich nicht mehr trübt. Das Filtrat wird mit Natronlauge im deutlichen Ueberschuss versetzt, der Niederschlag auf einem bei 115° C. getrockneten gewogenen Filter gesammelt und mit wenig Wasser zur Entfernung der anhängenden Natronlauge ausgewaschen. Das zunächst zwischen Fliesspapier lufttrocken gemachte Filter wird mit Inhalt im Trockenschränkchen, anfangs bei 105° dann bei 115° C., bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die so erhaltenen Gesammtalkaloide sollen sich in Säuren klar lösen.

Von Extractum chinae aquos. fällt Schacht die aus 5 *g* Extract bereitete, trübe, wässrige Lösung kalt mit verdünnter Natronlauge aus,

*) Flückiger empfiehlt diese Methode auch zur Prüfung der Ipecacuanha; bei einer Probe erhielt er auf die angegebene Weise 1,03 % sehr schönes Emetin.

) Pharm. Ztg. **26, 260.

***) Hierzu benutzt Schacht den oberen Theil des Gerber'schen Extractionsapparates (diese Zeitschrift **16**, 252), welcher nach unten mit einem circa 200 *cc* fassenden Kolben, nach oben mit einem Rückflusskühler verbunden ist. In den Kolben bringt man 100 *g* Spiritus von 0,830 spec. Gew. und extrahirt auf dem Wasserbade circa 4 Stunden lang. Diesen Apparat zieht Schacht dem von Flückiger benutzten Darmstädter Extractionsapparate vor.

löst den auf einem Filter gesammelten Niederschlag in Spiritus von 0,830 spec. Gew., versetzt diese Lösung in einer Porzellanschale mit etwas frisch gelöschtem Kalk bis zur alkalischen Reaction, dampft zur Trockne, extrahirt mit Spiritus u. s. w. wie oben. Das Extractum chinae spirituos. wird direct mit Kalk behandelt. Bei Tinctura Chinae*) werden 50 *g* in einer Porzellanschale mit 3 *g* frisch gelöschtem Kalk versetzt, zur Trockne gedunstet, extrahirt etc. wie oben vorgeschrieben ist.

Zum Beweise, wie verschieden die Resultate ausfallen, je nachdem man den Chinakalk mit Aether oder Spiritus extrahirt führt Schacht an, dass Flückiger aus einem von Schacht dargestellten Extracte mit Aether nur 0,4 % Alkaloide erhielt, während Schacht selbst mit Spiritus aus demselben durchschnittlich 11,4 % Alkaloide gewann. Die letzteren lösten sich fast vollständig in verdünnten Säuren auf.

Auf einen Bericht von Albert B. Prescott**) über die von der amerikanischen Pharmokopöe zu recipirende Untersuchungsmethode für Chinarinden und über Prüfungen der Chinaalkaloide kann hier nur aufmerksam gemacht werden, da derselbe eine wesentliche Kürzung nicht wohl erfahren darf.

Dasselbe gilt bezüglich der Veröffentlichung von A. Wynter Blyth***) über Bestimmung des Chinins in Chininwein, Tincturen etc.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Bestimmung der Magnesia im Harn durch Titriren. Die von Neubauer†) gegebene Vorschrift, die Magnesia des Harns als phosphorsaure Ammonmagnesia in essigsaurer Lösung mit Uranoxyd zu titriren, setzt die vorherige Entfernung des Kalkes durch oxalsaures Ammon voraus. Bei dem von Stolba††) empfohlenen Verfahren, die phosphorsaure Ammonmagnesia mit Hülfe von Cochenilletinctur†††) acidimetrisch

*) 1 Theil Chinarinde, 6 Theile Spiritus dilutus.

) New. Remedies **9, 72 u. f.

***) The Analyst **6**, 162.

†) Anleitung z. Analyse d. Harns 7. Aufl. p. 239.

††) Diese Zeitschrift **16**, 100.

†††) Bezüglich der Bereitung derselben vergl. Luckow, diese Zeitschrift **1**, 386.

zu bestimmen, ist die Anwesenheit von oxalsaurem Kalk ohne Belang, so dass die zeitraubende Operation des Filtrirens, Auswaschens und der eventuellen Concentration des Filtrats durch Eindampfen wegfällt. F. Kraus*) hat nun die Verwendbarkeit dieses Verfahrens auf den Harn geprüft und günstige Resultate erhalten. Kraus fällt gemessene Mengen, 250—300 *cc*, des früher filtrirten Harns mit oxalsaurem Ammon und Ammoniak, sammelt nach ungefähr zwölfstündigem Stehen den Niederschlag auf einem aschefreien Filter und wäscht ihn erst mit ammoniakhaltigem (1 : 3) Wasser, dann mit verdünntem Alkohol bis zur Entfernung alles freien Ammoniaks. Dabei ist es nicht nöthig die Ammonmagnesia vollständig aus dem Glase auf's Filter zu bringen, da in demselben Gefässe, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, der Niederschlag auch wieder gelöst und titrirt werden kann. Hierzu wird derselbe sammt Filter mit wenig heissem Wasser aufgeschwemmt und darauf aus einer Bürette so lange Zehntelnormalschwefelsäure zufliessen gelassen, als nöthig ist, die mit Cochenille versetzte Flüssigkeit in der Wärme rothgelb zu färben. Ein etwa zugefügter Säureüberschuss wird mit gleichwerthiger Natronlauge bis zur neuerlichen Rothviolettfärbung zurücktitrirt. (1 *cc* der verbrauchten Säure zeigt 0,0020 MgΘ an.) Dass die mit Ammoniak übersättigten Harnfiltrate und die Waschwasser reichlich harnsaures Ammon abscheiden, ist auf die Bestimmung nicht von Einfluss; ebenso ist der Umstand, dass das im Niederschlag befindliche Kalkoxalat sich in der zugesetzten Normalsäure nicht löst, ohne Belang. Bei vergleichenden Versuchen mit Harn, in welchem die Magnesia einerseits in der angeführten Weise, andererseits durch Wägung als Pyrophosphat bestimmt wurde, waren die durch Titrirung erhaltenen, unter sich trefflich übereinstimmenden Werthe durchweg etwas höher, als die gewichtsanalytisch erhaltenen. Belege sind im Original mitgetheilt.

Ueber den Nachweis von Blei, Silber und Quecksilber im Thierkörper und die Empfindlichkeit der hierzu empfohlenen Methoden hat Victor Lehmann**) vergleichende Versuche angestellt, deren wesentliche Ergebnisse hier nur in Kürze wiedergegeben werden können:

I. Zur vollständigen Abscheidung des Bleies aus thierischen Geweben oder Flüssigkeiten ist es unumgänglich nöthig die organischen Substanzen vorher zu zerstören. Aus der erhaltenen Lösung wird das

*) Zeitschrift f. physiol. Chemie **5**, 422.

) Zeitschrift f. physiol. Chemie **6, 1.

Blei durch Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung wie durch Elektrolyse sehr vollständig abgeschieden. Dagegen ergibt das von Mayençon und Bergeret*) empfohlene Verfahren, das Blei auf Platin mittelst eines Platinaluminiumelementes niederzuschlagen, keine vollständige Abscheidung. Aus einer Lösung, welche 1 *mg* Bleinitrat in 180 *cc* enthielt, wurden nur 20 % des zugesetzten Bleies wiedererhalten. Die Abscheidung desselben auf Kupferblech (nach Reinsch) wird erst bei einem Gehalt von 0,625 *mg* Blei in 50 *cc* sichtbar, ist überdies nicht empfehlenswerth, weil die weitere Trennung von Spuren von Blei von dem Kupfer mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Nach Eingabe von Blei in kleinen Gaben (3—4 *mg* pro Tag) konnte Lehmann schon nach dem ersten Tage Blei im Harn der Versuchsthiere (Kaninchen) nachweisen, während die grössere Menge in den Organen abgelagert wurde. Nach 4—5 Tagen fanden sich im Blute nur Spuren von Blei, grössere Mengen in Herz, Lungen, Nieren, Gehirn, Knochen. Zur quantitativen Bestimmung von Bleimengen unter 1 *mg*, welche der Wägung nicht mehr zugänglich sind, bediente sich Lehmann eines colorimetrischen Verfahrens, ähnlich dem von G. Bischof**) empfohlenen. Dasselbe beruht darauf, dass die Färbung, welche Schwefelwasserstoffwasser in der alkalisch gemachten Bleilösung hervorbringt, mit der Färbung verglichen wird, welche auf Zusatz einer Bleilösung von bekanntem Gehalt zu Natronlauge und Schwefelwasserstoffwasser entsteht. Da eine wässerige Lösung mit einem Gehalt von 0,01 *mg* Blei in 100 *cc* noch mit Schwefelwasserstoff deutliche Braunfärbung gibt, so gelingt es auf diese Weise noch verschwindend kleine Mengen quantitativ zu bestimmen. So vermochte Lehmann von einer Menge von 0,1 *mg* Bleinitrat, die er zu 50 *cc* Harn gesetzt hatte, nach Zerstörung der organischen Substanz 0,073 *mg* wiederzufinden.

II. Als bestes Verfahren zum Nachweis von Silber im Harn und in thierischen Organen, empfiehlt Lehmann mit Soda und Salpeter zu schmelzen, die Schmelze in Wasser zu lösen, den ungelösten Antheil mit Salpetersäure aufzunehmen, die Lösung zu filtriren, einzudunsten und den Rückstand in wässeriger Lösung mit Salzsäure zu prüfen. Bei einem Gehalte von 0,5—0,25 *mg* Silbernitrat auf 100 *cc* Wasser entsteht durch Salzsäure noch erkennbare Trübung. Dagegen

*) Journal de l'anatomie et physiol. 1873.

) Diese Zeitschrift **18, 73.

ist die Abscheidung des Silbers auf blankem Kupferblech (Reinsch) erst deutlich erkennbar, wenn die schwach saure Lösung 1 *mg* salpetersaures Silber auf 50 *cc* Harn enthält. Noch minder günstige Resultate erhielt Lehmann bei Versuchen das Silber aus Harn nach Zerstörung der organischen Substanzen (mit Salpetersäure) mittelst Zinkstaubs oder durch Elektrolyse abzuscheiden. — Mit Hülfe des oben zuerst angeführten Verfahrens konnte Lehmann Silber im Harne eines Kaninchens, dem 18 *mg* salpetersaures Silber unter die Haut gebracht worden waren, nachweisen, ebenso acht Tage nach der Injection von 48 *mg* in Leber und Harn.

III. Unter den zahlreichen Methoden zum Nachweis des Quecksilbers erwies sich Lehmann die Destillation mit Wasserdampf nach A. Mayer*) als die empfindlichste. Es konnte mit derselben noch deutlich 0,1 *mg* Quecksilberchlorid in 1 *l* Harn nachgewiesen werden. Um das beim Kochen zerkleinerter Organe mit Kalilauge und Kalk auftretende Schäumen zu vermeiden, setzt Lehmann statt Wassers $2^1/_2$ procentige Kochsalzlösung zu, wodurch zugleich, wegen Erhöhung der Siedetemperatur, die Verflüchtigung des Quecksilbers beschleunigt wird. Nicht ganz so empfindlich, aber bequem, fand Lehmann die Elektrolyse nach dem von Schneider angegebenen Verfahren. Die Empfindlichkeit des Nachweises war dabei am grössten, wenn das auf der Goldelektrode abgeschiedene Quecksilber durch einen langsamen Luftstrom und vorsichtiges Erhitzen in eine Capillare übergetrieben und dort in Quecksilberjodid übergeführt wurde. Es konnte so noch 0,1 *mg* Quecksilberjodid in 100 *cc* Harn nachgewiesen werden. Bei Anwendung einer Kupferelektrode statt der Goldelektrode wurde diese Empfindlichkeit nicht erreicht.

Fürbringer's Verfahren**) fand Lehmann für die Untersuchung grösserer Flüssigkeitsmengen recht geeignet; es gestattete nach vorangegangener Zerstörung der organischen Substanz die Erkennung von 0,2 *mg* Quecksilberchlorid in 100 *cc* Harn. Die Abscheidung des Quecksilbers nach E. Ludwig,***) sowie nach der ähnlichen (zweiten) Methode von A. Mayer†) ergaben grössere Schwierigkeiten in der Ausführung und unsicherere Resultate, als die früher angeführten Verfah-

*) Diese Zeitschrift **17**, 405.
) Diese Zeitschrift **17, 526.
***) Diese Zeitschrift **17**, 395 und **20**, 475.
†) Diese Zeitschrift **17**, 402.

rungsweisen. Noch minder günstige Ergebnisse lieferte das Verfahren von Mayençon und Bergeret*).

Mittelst der Schneider'schen Methode untersuchte Lehmann die Organe eines Kaninchens 5 Tage nach subcutaner Injection von 12 *mg* Quecksilberchlorid und bestimmte annähernd die wiedergefundenen Quecksilbermengen durch Schätzung des erhaltenen Jodidbeschlags. Der Gehalt von Herz und Lungen entsprach etwa 1 *mg* Quecksilberchlorid, der von Leber und Muskeln etwa 0,4 *mg*; zwischen 0,4—0,2 enthielt der Harn mit den Excrementen, weniger als 0,2 *mg* Knochen und Gehirn.

Bestimmung der Oxalsäure im Harn. F. Czapek**) hat an dem seiner Zeit von Neubauer***) zur Bestimmung der Oxalsäure empfohlenen Verfahren einige kleine Verbesserungen angebracht. Er bringt den in einem Becherglas durch Chlorcalciumlösung in von Essigsäure schwach sauer reagirender Flüssigkeit erzeugten Niederschlag in der gebräuchlichen Weise auf's Filter und wäscht Filter und Becherglas bis zum Verschwinden der Chlorreaction; statt jedoch den Niederschlag auf dem Filter zu lösen, bringt er ihn sammt Filter in das Becherglas zurück, wo er nun, sowie die an der Wand des Becherglases haftenden Krystalle, bequem mit Salzsäure in Lösung gebracht werden kann. Die salzsaure Lösung wird durch ein aschefreies Filter von den Papierresten getrennt, das Filter sorgfältig ausgewaschen und das Filtrat mit den Waschwassern gemeinsam auf ein Volum von circa 20 *cc* eingeengt. Nunmehr wird die Lösung mit Ammoniak vorsichtig bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft, in einen Glascylinder gebracht und mit verdünntem Ammoniak vorsichtig überschichtet. Um beurtheilen zu können, wann die Flüssigkeit durch das langsam gegen den Boden diffundirende Ammoniak durchaus alkalisch geworden ist, setzt ihr Czapek einen Tropfen Lackmustinctur zu. Nach 2—3 Tagen ist das gesammte Kalkoxalat abgeschieden. Es wird in bekannter Weise auf aschefreiem Filter gesammelt, gewaschen, schliesslich durch anhaltendes Glühen über dem Gebläse in Aetzkalk übergeführt und gewogen.

Von der Brauchbarkeit des Verfahrens hat sich Czapek durch eine Reihe von Versuchen überzeugt, in denen theils wässerige Lösun-

*) Diese Zeitschrift **13**, 103.
) Zeitschrift f. Heilkunde **2, 345.
***) Diese Zeitschrift **8**, 521.

gen, theils Harne von bekanntem Oxalsäuregehalt zu Verwendung kamen. Die Resultate waren, wie aus den mitgetheilten Belegen hervorgeht, durchaus befriedigend.

Ueber mit Eisenchlorid sich roth färbende Harne sind in jüngster Zeit von A. Deichmüller, von B. Tollens und von Rudolf v. Jaksch Untersuchungen angestellt worden, welche in unzweideutiger Weise gegen die von Gerhardt*) zuerst geäusserte und vielfach angenommene Anschauung sprechen, es handle sich in solchen Fällen um das Auftreten von Acetessigäther. Diese Anschauung stützt sich, abgesehen von der Aehnlichkeit der Eisenchloridreaction, auf die Thatsache, dass diabetische, die Reaction darbietende Harne bei der Destillation Aceton und Alkohol zu liefern pflegen, welche Körper andererseits als Spaltungsproducte des sehr zersetzlichen Acetessigäthers bekannt sind. Die Richtigkeit dieser Ansicht vorausgesetzt wäre zu erwarten, dass bei Destillation solcher Harne Aceton und Alkohol in dem gleichen Mengenverhältnisse erhalten würden, wie aus Acetessigäther, nämlich zu gleichen Molecülen. Dies ist jedoch, wie zuerst Markownikoff**) bemerkte, nicht der Fall, indem Alkohol stets nur in viel geringerer Menge nachweisbar ist. In dem neuerdings von Deichmüller***) beschriebenen Falle gelang es durch Destillation von 40 *l* die fragliche Reaction darbietenden Harnes, mehrmaliges Umdestilliren und schliessliches Entwässern mit kohlensaurem Kali 22,5 *g* einer öligen Flüssigkeit zu erhalten, die nach dem Rectificiren über Chlorcalcium durch Siedepunkts- und Dampfdichtebestimmung als Aceton erkannt wurde. Alkohol konnte dagegen aus dem rückständigen Chlorcalcium beim Destilliren mit Wasser nicht erhalten werden.

Ferner fand Tollens,†) dass die mit Eisenchlorid sich roth färbende Substanz in ihrem Verhalten gegen Aether in neutraler Lösung, sowie bei der Destillation sich wesentlich von Acetessigäther unterscheidet. Dieselbe geht aus nativ saurem Harn beim Schütteln mit Aether kaum in denselben über, wohl aber, wie bereits Rupstein††) und v. Jaksch†††) angeben, nach vorhergehendem starken Ansäuern

*) Vergl. diese Zeitschrift **14**, 419.

) Diese Zeitschrift **17, 522.

***) Liebig's Annalen **209**, 22; vom Verfasser eingesandt.

†) Liebig's Annalen **209**, 30; vom Verfasser eingesandt.

††) Diese Zeitschrift **14**, 418.

†††) Prager med. Wochenschrift 1880 No. 21.

des Harns, während der Acetessigäther, als neutraler Körper, aus nicht angesäuertem, ja selbst aus absichtlich mit phosphorsaurem Natron ($Na_2HP\Theta_4$) alkalisch gemachtem Harn von Aether aufgenommen wird. Bei Versuchen die fragliche Substanz durch Destillation zu isoliren, wurde ein Destillat erhalten, das zwar die Lieben'sche Jodoformprobe in intensivster Weise, aber keine Eisenchloridreaction zeigte, während Acetessigäther beim Destilliren zum Theil unzersetzt übergeht. Auf Grund dieses Verhaltens spricht Tollens die Vermuthung aus, es handle sich um einen sauren, dem Acetessigäther ähnlichen Körper, möglicherweise die noch nicht dargestellte freie Acetessigsäure.

Gleichzeitig mit Deichmüller und Tollens hat sich v. Jaksch*) mit dem Auftreten der Eisenchloridreaction beschäftigt. Er stellte bei Untersuchung von beiläufig 600 Fällen der verschiedensten acuten und chronischen Krankheiten fest, dass die fragliche Reaction im Harn ausser bei Diabetes, auch bei acuten Exanthemen (Masern, Scharlach, Pocken) und in seltenen Fällen auch bei anderen Erkrankungen (sog. Acetonaemie, croupöser Pneumonie) auftreten kann. v. Jaksch fand ferner, dass die mit Eisenchlorid sich roth färbende Substanz sich vorzüglich durch zwei Eigenschaften von anderen mit Eisenchlorid ähnliche Färbung gebenden Körpern — ameisen- und essigsauren Salzen, Phenol, Salicylsäure und Sulfocyansäure — unterscheidet:

1. Kocht man den fraglichen Harn 5—6 Minuten lang, so gibt er mit Eisenchlorid keine Färbung mehr. Ebenso entfärbt sich eine mit Eisenchlorid roth gefärbte Probe beim Kochen.
2. Entzieht man dem Harn die fragliche Substanz durch Ausschütteln mit Aether und bringt die ätherische Lösung mit einer sehr verdünnten Lösung von Eisenchlorid zusammen, so nimmt diese eine rothe Färbung an, welche jedoch beim Stehen in wenigen Tagen verblasst.

Dem gegenüber ist die Rothfärbung, welche die oben angeführten Substanzen bei Zusatz von Eisenchlorid annehmen, durchaus beständig, wenn man von dem bekannten Verhalten ameisen- und essigsaurer Salze absieht, sich beim Kochen mit Eisenchlorid unter Entfärben der Flüssigkeit in Form basischer Salze niederzuschlagen. Vor der Verwechselung mit Salicylsäure, die wohl am ehesten zu Täuschungen Anlass geben könnte, kann man sich überdies durch Schütteln mit Benzol oder Chloro-

*) Prager Zeitschrift f. Heilkunde 3, 17.

form schützen, von welchen wohl Salicylsäure, nicht aber die fragliche Substanz aufgenommen wird.

Ferner ermittelte v. Jaksch,*) dass das Auftreten eines flüchtigen, die Lieben'sche Jodoformreaction prompt gebenden, dem Aceton ähnlichen oder damit identischen Körpers sich nicht auf die Harne beschränkt, welche die Eisenchloridreaction darbieten, dass vielmehr die Destillate von diabetischen und Fieberharnen denselben ganz regelmässig und in reichlicher Menge enthalten, und stellt hierüber weitere Mittheilungen in Aussicht.

Ein neuer pathologischer Harnfarbstoff wurde von E. Neusser**) in dem blutrothen, eiweissfreien, sauer reagirenden Harn eines an Pleuritis erkrankten Mannes längere Zeit beobachtet. Der native Harn bot spectroskopisch untersucht zwei scharf begrenzte Absorptionsstreifen zwischen D und E von der Lage der Oxyhaemoglobinstreifen, ferner eine ziemlich starke Verdunkelung des violetten Endes des Spectrums von der Linie b an dar. Zusatz von Schwefelammonium brachte keine Aenderung hervor, eben so wenig Kochen mit Kalilauge. Im eingedampften Harn traten die Absorptionsstreifen intensiver hervor und zu ihnen gesellte sich ein dritter schwacher und schmaler Streifen im Roth, in der Mitte zwischen C und D. Beim Ansäuern mit Salzsäure wurde der Streifen bei D schwächer, jener bei E intensiver, beide verschoben sich gegen das rothe Ende des Spectrums derart, dass der schmälere und schwächere Streifen dicht vor D, der zweite dunklere und breitere ungefähr in die Mitte zwischen D und E (näher an E) zu liegen kam. Durch Abstumpfen der Salzsäure mit Kalilauge wurde das ursprüngliche Spectrum wieder hergestellt. Wurde der Harn mit Salzsäure gekocht und dann mit Kalilauge versetzt, so rissen die sich abscheidenden Erdphosphate den Farbstoff mit; durch schwefelsäurehaltigen Alkohol konnte er dem Niederschlage wieder entzogen werden. Ebenso ging der Farbstoff bei Behandlung des eingedampften Harnes mit oxalsäurehaltigem Alkohol in Lösung, während er von Aether oder nicht angesäuertem Alkohol nicht aufgenommen wurde. Die saure alkoholische Lösung bot genau das Spectralverhalten des mit Säure versetzten Harnes dar. Machte man sie neutral oder alkalisch, so wurde der Streifen bei D, seine Lage behaltend, gegen das rothe Ende undeutlicher, gegen das

*) Prager med. Wochenschrift 1881 No. 40. Vorläufige Mittheilung.

**) Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. in Wien 84, III. Abth. 536.

violette etwas breiter, ohne jedoch die Linie D nach links zu erreichen; gleichzeitig erschien der Streifen vor E dunkler und schmäler, dabei schärfer begrenzt. Ausserdem trat ein dritter sehr schmaler, doch scharf begrenzter Streifen in der Mitte zwischen C und D auf, während von Linie b an totale Absorption fortbestand. Betreffs des übrigen chemischen Verhaltens sei erwähnt, dass der native Harn keine Terpentin-Guajakprobe*) gab, dass beim Ausfällen mit Tannin nach Struve**) wohl ein schmutzig rother Niederschlag entstand, aus dem jedoch keine Häminkrystalle erhalten werden konnten. Eisen war als Bestandtheil des in oxalsäurehaltigen Alkohol übergegangenen Farbstoffs nicht mit Sicherheit nachweisbar. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, sowie mit Natriumamalgam wurde die Farbstofflösung entfärbt.

Ferner erwies sich der Farbstoff als durch Bleiessig und Kalkmilch fällbar: die nach dem Verfahren von Scherer (Fällen mit Bleiessig, Zerlegen des Niederschlags mit oxalsäurehaltigem Alkohol, Fällen der Alkohollösung mit Kalkmilch, nochmaliges Zerlegen des Niederschlags mit schwefelsäurehaltigem, absolutem Alkohol, endlich Alkalischmachen der alkoholischen Lösung mit kohlensaurem Kali) erhaltene rosenrothe Lösung zeigte bei der Untersuchung vier Absorptionsstreifen, einen schmalen zwischen C und D, einen scharf begrenzten, mässig breiten zwischen D und E, unmittelbar an D, einen noch breiteren, dunkleren auf E, endlich einen sehr breiten, dunklen, scharf begrenzten, beinahe drei Viertel des Zwischenraumes einnehmenden zwischen b und F.

Bei der Aehnlichkeit des spectralen Verhaltens mit jenem des Hämatoporphyrins hält Neusser dafür, dass der beobachtete Farbstoff entweder Hämatoporphyrin selbst, oder ein diesem sehr nahe stehender Körper sei.

Denselben Farbstoff beobachtete Neusser noch einmal in dem eiweisshaltigen Harn eines Tuberculösen, welcher Fall besonders darum beachtenswerth ist, weil er lehrt, dass nicht jeder eiweisshaltige Harn, der das Spectrum des Oxyhämoglobins darbietet, solches wirklich zu enthalten braucht.

---

*) Diese Zeitschrift **13**, 104.

) Diese Zeitschrift **11, 29.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Ermittelung metallischer Gifte. Zur Auffindung und Bestimmung von Arsen in organischen Massen werden letztere nach R. H. Chittenden und H. H. Donaldson*) folgendermaassen zerstört.**) 100 *g* des zu untersuchenden Objectes werden, klein geschnitten, in einer Porzellanschale von 600 *cc* Inhalt mit 23 *g* concentrirter Salpetersäure angerührt und auf einem Luftbade, unter zeitweiligem Umrühren mit einem starken Glasstabe, auf 150—160° C. erhitzt. Das Gewebe wird hierbei zuerst gelblich, schwillt dann etwas auf, wird ganz dick und bald darauf wieder flüssig. Hiernach muss man gewöhnlich noch $1^1/_2$ — 2 Stunden unter bisweiliger Erhöhung der Temperatur auf 180° erhitzen. Hat die wieder ganz dick gewordene Masse eine dunkelgelbe oder orange Farbe angenommen, so nimmt man die Schale vom Luftbade und gibt unter kräftigem Umrühren 3 *cc* reine concentrirte Schwefelsäure zu.***) Durch die heftige, aber ohne Entzündung verlaufende Reaction wird der Schaleninhalt in eine trockne, kohlige oder zähe, theerähnliche Masse verwandelt, ohne dass Arsen sich verflüchtigt. Die Schale wird nun wieder im Luftbade auf 180° C. erhitzt, dann fügt man, ohne sie vom Bade zu entfernen, 8 *cc* reine concentrirte Salpetersäure tropfenweise unter fortwährendem Umrühren zu.†) Man steigert die Temperatur 15 Minuten lang auf 200°; nach dem Erkalten resultirt ein harter, kohliger Rückstand, der frei ist von Salpetersäure. Derselbe wird gepulvert, sorgfältig durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser extrahirt, und die Rückstände noch

*) American chemical Journal Vol. 2 No. 4; von den Verfassern eingesandt.

) Die Methode ist unter Benutzung der früheren Angaben von A. Gautier (Bull. soc. chim. **24, 250) bezw. Orfila (Traité de Toxicologie **1,** 494 Paris 1852) und Filhol (Thesis Paris 1848) ausgearbeitet. Sie bezweckt, zum Nachweise des Arsens die geringstmögliche Anzahl von Reagentien (nämlich drei, Zink, Schwefelsäure, Salpetersäure) anzuwenden.

***) Ist viel Knochensubstanz zugegen gewesen, so tritt die Reaction nicht sogleich ein, und man muss noch etwas länger erhitzen, jedoch sorgfältig Acht geben, dass die Schale beim Eintritt der Reaction sofort vom Luftbade entfernt wird.

†) Zur besseren Zerstörung der organischen Substanz und um der Bildung von schwefliger Säure, sowie von Schwefelarsen vorzubeugen.

wiederholt (24 Stunden lang) mit frischen Portionen heissen Wassers behandelt. Die röthlichbraune Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Ist dieser Rückstand gross, so ist es zuweilen besser, ihn nochmals zu oxydiren. Zu diesem Zwecke erhitzt man ihn mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Salpetersäure auf 150—180° C., bis eine röthliche Lösung erhalten ist, fügt 3—5 *cc* concentrirte Schwefelsäure zu, erhitzt bis zur völligen Verflüchtigung der Salpetersäure, mischt mit der nöthigen Menge Säure No. 2 *) und bringt, eventuell mit dem gebildeten schweren, flockigen Niederschlage in den Marsh'schen Apparat. Bei geringen Mengen Rückstand wird derselbe warm in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und das Ganze mit den suspendirten organischen Flocken in den Marsh'schen Apparat gebracht.

Letzterer besteht in der von den Verfassern benutzten Form aus einer Bunsen'schen Waschflasche, welche einen Scheidetrichter von 65 *cc* Inhalt mit Glashahn trägt. **) Dieselbe wird mit 25—35 *g* granulirtem, etwas platinirtem Zink beschickt. Das zunächst mit Säure No. 2 entwickelte Wasserstoffgas streicht durch ein Chlorcalciumrohr und sodann durch ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, welches durch 3 Bunsen'sche Fledermausbrenner so erhitzt wird, dass die Heizflamme zusammen 6 inches (152 *mm*) Länge besitzt. Das Glasrohr wird durch Umwinden mit Drahtnetz vor dem Verbiegen, die Flammen werden durch vorgestellte Bleche vor dem Luftzuge geschützt. Ist mehr als 0,005 *g* Arsen zugegen, so soll die Röhre 6 *mm* lichten Durchmesser haben, und voll 2 inches (51 *mm*) Raum zwischen Flamme und Verengerung gelassen werden. Ist der Apparat mit Wasserstoff gefüllt und die Röhre zur hellen Rothgluth erhitzt, so bringt man die mit 45 *cc* Säure No. 2

*) Die Zusammensetzung der verschiedenen Schwefelsäureverdünnungen für den Gebrauch ist folgende:

No. 1.	545 *cc*	reine concentrirte Schwefelsäure
	5000 „	Wasser
No. 2.	109 „	Schwefelsäure
	1640 „	Wasser
No. 3.	218 „	Schwefelsäure
	1640 „	Säure No. 1
No. 4.	530 „	Schwefelsäure
	1248 „	Wasser.

**) Die Anwendung desselben an Stelle des sonst üblichen Trichterrohres soll eine völlige Regulirung des Gasstromes ermöglichen und jeden Verlust ausschliessen.

gemischte Arsenlösung in den Scheidetrichter, aus welchem sie in 1—1 $^{1}/_{2}$ Stunden in das Entwickelungsgefäss tropfen gelassen wird. Darauf werden 40 *cc* Säure No. 3 und schliesslich 45 *cc* Säure No. 4 *) ebenso eingebracht. Bei 2—3 *mg* Arsen braucht man etwa 2—3 Stunden, bei 4—5 *mg* 3—4 Stunden zur völligen Abscheidung des Arsens. Zur Bestimmung des letzteren wird die Röhre mit Spiegel gewogen, letzterer durch Erhitzen oder (in gerichtlichen Fällen) durch Auflösen in Salpetersäure entfernt, und die getrocknete Röhre wieder gewogen. Bei den mitgetheilten Controlversuchen sind 15,1—37,8 *mg* Arsen stets mit einem in maximo — 0,8 *mg* betragenden Fehler als Spiegel wieder abgeschieden und gewogen worden. 0,000001 *g* arsenige Säure gaben noch einen deutlichen, 0,0000001 *g* keinen Spiegel mehr. Die Gegenwart organischer Substanzen **) beeinträchtigt die Abscheidung des Arsens nicht.

Zur Reduction von arseniger Säure oder von Schwefelarsen wendet Ch. Brame ***) an Stelle von Cyankalium oder Lampenruss Baryt an. Unter Entstehung von arsensaurem Baryt bildet sich ein metallischer Arsenring, ohne dass die Reaction durch Wasserentwickelung beeinträchtigt würde. Kalk, Kali, Natron geben ähnliche Resultate.

G. L. Ulex macht neuerdings, †) anknüpfend an seine bezüglichen älteren Versuche ††), auf die allgemeine Verbreitung des Kupfers im Thier- und Pflanzenreiche aufmerksam und sucht dabei, unter Bezugnahme auf Versuche von Bergeron und l'Hôte, welche Kupfer, sowie von Lechartier und Bellamy, die wie Raoul und Breton Kupfer und Zink als normale Bestandtheile des Thierkörpers gefunden haben, die Einwände H. Lossen's †††) gegen seine früheren Versuche zu entkräften. Hiernach würde zum Beweise einer Vergiftung mit den genannten Metallen der qualitative Nachweis derselben nicht genügen,

*) Die successive Anwendung immer stärkerer Säure bezweckt, die Abnahme im Säuregehalte der Reactionsflüssigkeit, welche durch die Reaction bedingt wird, auszugleichen.

**) Das bei Gegenwart derselben leicht eintretende Schäumen wird durch Zugabe von 15 Tropfen fetten Oeles zur Reactionsflüssigkeit und besonders sorgfältige Leitung der Reaction verhindert.

***) Comptes rendus **92**, 188; Monit. scientifique [3. sér.] **11**, 270.

†) Corr.-Bl. d. Ver. analyt. Chemiker **3**, 449.

††) Siehe diese Zeitschrift **5**, 260.

†††) Diese Zeitschrift **5**, 261.

vielmehr eine quantitative Bestimmung erforderlich sein, welche zeigt, um wie viel die gefundene Menge den normalen Gehalt *) übersteigt.

Ueber den Nachweis von Phosphor im Harne damit Vergifteter hat F. Selmi **) interessante Mittheilungen gemacht. Der untersuchte Harn kam von einem 30jährigen Manne, welcher sich durch Genuss essighaltigen Wassers, in dem 4 Päckchen Streichhölzer macerirt waren, hatte vergiften wollen. Der erste Urin, etwas über zweimal 24 Stunden nach dem Vergiftungsversuch gesammelt, war sauer, stark gefärbt, ohne besonderen Geruch, trübte sich etwas beim Erhitzen. Ueber demselben befestigtes Silbernitratpapier schwärzte sich in einer halben Stunde. Der Harn wurde mit Barythydrat alkalisch gemacht, mit so viel Alkohol versetzt, bis sich kein Niederschlag mehr abschied ($2^1/_2$ Vol.) und einen Tag lang stehen gelassen. Im Halse des Aufbewahrungsgefässes befestigtes Bleiacetatpapier war nicht verändert, Silbernitratpapier leicht geschwärzt. Der mit Alkohol gewaschene Barytniederschlag entwickelte im Wasserstoffentwickelungsapparate Phosphorwasserstoff, welcher durch sein Verhalten gegen Silberlösung identificirt wurde. Die weitere Untersuchung der vom Barytniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ergab bei der Destillation im Destillate die Anwesenheit eines flüchtigen phosphorhaltigen Körpers, von Ammoniak und zweier mit Alkoholdämpfen flüchtiger Basen, deren eine phosphorhaltig ist; dem wässrigen alkalischen Rückstande entzog Chloroform zwei andere phosphorhaltige Basen, von denen die eine nicht flüchtig, die andere flüchtig war. Letztere wurde von geringen Mengen eines Körpers begleitet, welcher den Geruch des Coniins und unter Umständen den des Trimethylamins besass. Die mit Chloroform erschöpfte Flüssigkeit enthielt keinen Phosphor mehr. Der Urin des folgenden Tages enthielt reichlich Eiweiss, gab jedoch keine Silbernitratpapier schwärzenden Dämpfe, war etwas mehr gefärbt, von aromatischem Geruch und saurer Reaction. Der Urin des dritten Tages war noch dunkler gefärbt, von aromatischem Geruch, saurer Reaction. Beim Erhitzen trübte er sich leicht, nach Zugabe von Salpetersäure entwickelte er Myrrhengeruch, wurde schwarz und liess einen schwarzen, etwa $^1/_{10}$ des Flüssigkeitsvolumens einnehmenden Nieder-

*) Bergeron und l'Hôte fanden in 800—1000 *g* Leichensubstanz 0,7 bis 1,5 *mg* Kupfer; Lechartier und Bellamy in der 1780 *g* wiegenden Leber eines Mannes, der am Typhus gestorben war, 3 *cg* Zinkoxyd; Raoul und Breton in einer Mannsleber 3 *mg* Kupfer und 10 *mg* Zink.

) Moniteur scientifique [3. sér.] **11, 51.

schlag fallen. Die wie mit dem Harn des ersten Tages angestellte Untersuchung ergab bei den beiden letzten Harnen im Barytniederschlage die Gegenwart mit nascirendem Wasserstoff Phosphorwasserstoff entwickelnder Verbindungen. Bei der Destillation des Alkohols ging Ammoniak in grossen Mengen, eine flüchtige phosphorhaltige Base und ein anderes flüchtiges phosphorhaltiges Product über. Dem wässrigen Rückstand entzog Chloroform eine besondere, von den früher erhaltenen verschiedene, phosphorhaltige Base. Vor Entleerung des ersten Urins hatte der Kranke Magnesia und ein Abführmittel erhalten; vor der des zweiten hatte man begonnen, ihm Terpentinöl zu geben. Es erfolgte Genesung.

Bezüglich weiterer Angaben von Selmi*) über die Resultate, welche bei der Untersuchung von Hirn und Leber eines Phosphorvergifteten erhalten worden sind, begnüge ich mich damit, auf das Original aufmerksam zu machen.

Als empfindlichste Objecte zur physiologischen Giftprüfung bezeichnet N. J. Rossbach**) die Infusorien. Die charakteristischsten Erscheinungen bei Vergiftung von Infusorien durch verhältnissmässig starke Gaben von Alkaloiden sind sofortige Aufhebung des molecularen Zusammenhanges und vollständiges Zerfliessen in einen formlosen Detritus; in verhältnissmässig mittleren und kleinen Gaben Drehbewegungen, starke Aufquellung des ganzen Körpers, sehr starke Dilatation und Lähmung ihrer contractilen Blase, schliesslich ebenfalls Zerfliessen des ganzen Körpers. Diese Reactionen treten bei Strychnin noch in Verdünnung 1 : 15000, bei Veratrin 1 : 8000, Chinin 1 : 5000, Atropin 1 : 1000 ein. Jedoch wirken auch Alkalien, Säuren (letztere in Verdünnung von 1 : 400—600), Salze (1 : 200—300) etc. ähnlich auf Infusorien. Das Infusorienwasser stellt man sich durch mehrtägige Maceration von Brod oder etwas Fleisch mit Wasser im warmen Zimmer her.

Erkennung von Spermaflecken. Vogel***) hat gefunden, dass bei Behandlung der Spermaflecken mit ammoniakalischer Carminlösung sich die Köpfe der Spermatozoën nicht, wie Longuet†) und Andere an-

*) Moniteur scientifique [3. sér.] **11**, 54. Vergl. auch Archiv d. Pharm. **219**, 276.

) Berl. klin. Wochenschrift; Pharm. Zeitschr. f. Russland **19, 628; Deutsch-Amerikan. Apothekerzeitung **1**, 8 etc.

***) Repertorium der analyt. Chemie **1**, 327.

†) Diese Zeitschrift **18**, 507.

geben, roth färben, wohl aber thun dies andere Samenbestandtheile. Die Spermatozoën selbst bleiben ungefärbt, treten jedoch in der dunklen Lösung besser hervor; sie besitzen in derselben eine bläuliche Scheinfärbung.

Zur Auffindung der Spermatozoën in Flecken weicht Vogel letztere in Wasser auf und schabt dieselben in feuchtem Zustande mit dem Messer so ab, dass möglichst wenig von dem Gewebe mitgerissen wird. Das Abgeschabte wird auf dem Objectträger mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, wobei sich Gewebsfäserchen auflösen. Nach zwei Minuten gibt man 1—2 Tropfen officinelle Jodtinctur zu, rührt mit dem Glasstabe schonend um und legt ein grosses Deckglas auf. Durch dieses Verfahren werden die Spermatozoën braun gefärbt und (bei circa 500 maliger Mikroskopvergrösserung) in ihrer ganzen Grösse zugleich sichtbar. Dauerpräparate für eine etwaige Demonstration vor Gericht lassen sich auf diese Weise jedoch nicht darstellen.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Das Aequivalentgewicht des Berylliums haben L. F. Nilson und Otto Pettersson*) neuerdings bestimmt und sind dabei zu einer Zahl gekommen, welche von den früheren, von Berzelius, Awdéeff, Weeren, Debray und Klatzo erhaltenen Werthen 4,6—4,9 nur wenig abweicht. Sie benutzten zu ihren Bestimmungen das schwefelsaure Salz, welches sie aus dem sublimirten Chlorberyllium**) darstellten, und zwar für die Versuche 1 und 2 durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Wasser. Zu den Versuchen 3 und 4 stellten sie das Material dar durch Fällen der wässrigen Chloridlösung mit Ammon, völliges Auswaschen des Niederschlages, Lösen in Schwefelsäure und Eindampfen zur Trockne. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt.

Das so dargestellte Salz bildet grosse, ausgezeichnet schöne, wasserhaltige Krystalle, welche beim Erhitzen auf 100—110° die Hälfte, bei 250° den Rest des Krystallwassers verlieren. Bei Rothgluth geht ein

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 1451.

**) Ihre ursprüngliche Absicht, das Chlorberyllium selbst zur Aequivalentgewichtsbestimmung zu benutzen, mussten die Verfasser aufgeben, weil es nicht ganz kalkfrei erhalten werden konnte.

Theil, bei Weissgluth alle Schwefelsäure weg und es bleibt reine Beryllerde zurück.

Da das wasserfreie Salz sehr hygroskopisch ist, so gingen die Verfasser von dem wasserhaltigen Salze aus, glühten es bis zum Vertreiben aller Schwefelsäure und wogen die zurückbleibende Beryllerde. Da dieselbe ausserordentlich leicht Wasser anzieht, so gelang es nur mit Hülfe von mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Exsiccatoren die Substanz ohne Gewichtszunahme erkalten zu lassen und zu wägen.

In der folgenden Tabelle sind die von den Verfassern erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Versuch No.	Angewandtes Sulfat	Wasserverlust bei 100—110°		Verlust an HO und SO_3 nach dem Weissglühen		Beryllerdegehalt		Berylliumäquivalent (Beryllerde = Be O)	
	g	g	%	g	%	g	%	Sauerstoff = 8	Sauerstoff = 7,98
1.	3,8014	0,7696	20,245	3,2627	85,829	0,5387	14,171	4,556	4,544
2.	2,6092	0,5282	20,244	2,2395	85,831	0,3697	14,169	4,552	4,542
3.	4,3072	—	—	3,6973	85,840	0,6099	14,160	4,545	4,533
4.	3,0091	—	—	2,5825	85,824	0,4266	14,176	4,557	4 550
Mittel	—	—	—	—	85,831	—	14,169	4,552	4,542

Die Verfasser glauben nun aber nach den Resultaten der von ihnen angestellten Bestimmungen der specifischen Wärme des Berylliums, dass die Beryllerde die Formel Be_2O_3 hat. Es würde dann das auf O = 8 bezogene Aequivalentgewicht 6,828 und somit das Atomgewicht (Θ = 16) 13,656 sein.

In Bezug auf die Frage, ob der Beryllerde die Formel Be O oder Be_2O_3 zukommt, hat sich zwischen den Verfassern,*) Lothar Meyer,**) Brauner,***) T. S. Humpidge,†) Emerson Reynolds††) und James Blake†††) eine Discussion entsponnen, auf welche ich hier nur hinweisen kann.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 2035.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13, 1780.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 53.

†) Chem. News **42**, 261.

††) Chem. News **42**, 273.

†††) Chem. News **45**, 111.

Tafeln zur schnellen Ermittelung des Alkoholgehaltes geistiger Flüssigkeiten nach Gewichtsprocenten bei der Destillationsmethode.

(Berechnet auf Grund der Otto Hehner'schen Tafeln.)

Von

Dr. G. Dahm.

Die bequemste und sicherste Methode der Bestimmung des Alkoholgehaltes in geistigen Flüssigkeiten, Wein, Bier, Liqueur etc. besteht in der Destillation derselben und Ergänzung des Destillates auf das ursprüngliche Volumen der destillirten Flüssigkeit durch Wasser. Nach Ermittelung des specifischen Gewichtes des Destillates findet man dann in den gebräuchlichen Alkoholtafeln unmittelbar den Alkoholgehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit in Volumprocenten angegeben. Wird jedoch der gesuchte Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten verlangt, so ist es in den wenigsten Fällen zulässig, aus der Rubrik der Alkoholtafeln die dem specifischen Gewichte des Destillates entsprechende Zahl unmittelbar zu entnehmen, wie dieses freilich vielfach geschieht. Es ist hier eine Rechnung nothwendig. Bezeichnet P die Gewichtsprocente des Destillates, D das specifische Gewicht desselben und F das specifische Gewicht der zu untersuchenden geistigen Flüssigkeit, so ist $\frac{P D}{F}$ der Procentgehalt der geistigen Flüssigkeit (siehe Annalen der Oenologie Band VIII, S. 83). Lediglich die Unbequemlichkeit dieser Rechnung kann die Ursache sein, dass es noch meist Gebrauch ist, den Alkoholgehalt in Wein, Bier etc. nach Volumprocenten anzugeben, während die Zahlen für alle anderen Bestandtheile Gewichtsprocente bezeichnen.

Fr. Mohr machte s. Z. mit Recht darauf aufmerksam, dass es keinen Sinn hat, den Alkoholgehalt dieser Flüssigkeiten nach Raumverhältnissen anzugeben, da die Beziehungen des Alkohols zu dem Zucker aus dem er entstanden, zum Extract, zum Glycerin, sich nur in Gewichtsverhältnissen einfach ausdrücken lassen.

Der Zweck der vorliegenden Tafeln ist, ohne umständliche Rechnung den Alkoholgehalt nach Gewichtsprocenten bei der eingangs erwähnten Bestimmungsmethode richtig und genau angeben zu können. Mit Benutzung dieser Tafeln reducirt sich die ganze nothwendige Rechnung auf eine einzige Addition oder Subtraction weniger Ziffern. Die 1. und 2. Seite der Tafeln (p. 488 u. p. 489) dienen zur Berechnung, auf einer der folgenden findet man das Resultat. Den Gebrauch der Tafeln mögen einige Beispiele erläutern.

Das specifische Gewicht eines Bieres bei 15,5° C. ist 1,021, das specifische Gewicht des Destillates bei derselben Temperatur ist 0,9924: wieviel Gewichtsprocente Alkohol enthält das Bier? Auf Seite 488 findet man dem specifischen Gewichte des Destillates 0,9924 entsprechend die Zahl 16375 verzeichnet, auf Seite 489 dem specifischen Gewichte des Bieres 1,021 entsprechend die Zahl 90, diese von 16375 subtrahirt bleibt 16285; diese letztere Zahl oder die ihr nächst liegende sucht man auf einer der folgenden Seiten auf, man findet auf Seite 491 die Zahl 16284 und in der ersten verticalen und der obersten horizontalen Zeile dieser entsprechend die Zahl 4,25; dieses ist der gesuchte Alkoholgehalt des Bieres in Gewichtsprocenten. Ohne Rücksicht auf das specifische Gewicht des Bieres würde man denselben nach den Hehner'schen Tafeln zu 4,37 % gefunden haben.

Ein Sherry hatte das specifische Gewicht 1,0061. Es wurden von 25 *cc* desselben nach Hinzufügung von circa 50 *cc* Wasser 50 *cc* abdestillirt. Das specifische Gewicht des Destillates wurde zu 0,9857 bei 15,5° C. gefunden. Die Rechnung ist hier die gleiche wie vorhin, nur ist das Resultat zu verdoppeln, da von 25 *cc* Wein 50 *cc* Destillat gewonnen wurden. Die Rechnung ergibt 19411 — 26 = 19385 entsprechend 8,68 % Alkohol; diese Zahl mit 2 multiplicirt = 17,36 ist der gesuchte Alkoholgehalt des Sherry. In gleicher Weise verfährt man bei der Untersuchung von Liqueuren.

Für die Ermittelung des Alkoholgehaltes von reinem Weingeist, wo eine Destillation nicht nöthig, sind die vorliegenden Tafeln nicht bestimmt, man benutzt hierfür die Hehner'schen Tafeln; gleichwohl lässt sich auch in diesem Falle der Alkoholgehalt aus diesen Tafeln leicht finden, wie folgendes Beispiel zeigen möge. Wie viel Gewichts- und wie viel Volumprocente Alkohol enthält ein Weingeist vom specifischen Gewichte 0,9835? Zur Beantwortung dieser Frage muss vorausgeschickt werden, dass man die Volumprocente durch Addition von 1003

zu den Zahlen der Tabelle I und Aufsuchen der Summe auf einer der Seiten der Tabelle III erhält. Für Gewichtsprocente ergibt die Rechnung, da bei reinem Weingeist F = D, 20123 + 72 = 20195 entsprechend 10,46 % Alkohol. Für Volumprocente 20123 + 1003 = 21126, welcher Zahl ein Alkoholgehalt von 12,96 % entspricht. Der Weingeist enthält also 10,46 Gewichtsprocente = 12,96 Volumprocente Alkohol, was genau mit den Angaben der Hehner'schen Tafeln stimmt.

Aus vorstehenden Beispielen wird der Gebrauch der Tafeln zur Genüge erhellen. Berechner der Tafeln hofft, seine Arbeit werde dazu beitragen, dass die Angabe des Alkoholgehaltes, insbesondere bei der Analyse der geistigen Nahrungs- und Genussmittel, bald nach einheitlichem Principe und zwar nach Gewichtsverhältnissen erfolgen werde.

I.

Specifisches Gewicht des Destillates	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,970	23154	23139	23123	23107	23091	23075	23057	23040	23024	23005
0,971	22989	22973	22955	22938	22921	22902	22885	22867	22850	22832
0,972	22814	22796	22777	22759	22741	22723	22705	22686	22667	22650
0,973	22633	22616	22599	22581	22563	22546	22528	22511	22492	22474
0,974	22457	22439	22419	22400	22380	22360	22339	22319	22299	22279
0,975	22258	22238	22217	22196	22177	22159	22138	22119	22100	22078
0,976	22059	22040	22020	21999	21979	21959	21938	21917	21894	21872
0,977	21849	21826	21803	21780	21756	21734	21711	21687	21664	21638
0,978	21611	21584	21558	21531	21504	21477	21450	21423	21395	21368
0,979	21345	21322	21297	21273	21251	21225	21201	21176	21153	21127
0,980	21103	21079	21052	21026	21001	20975	20951	20924	20899	20872
0,981	20844	20819	20793	20764	20738	20711	20682	20656	20629	20599
0,982	20572	20542	20514	20485	20456	20427	20398	20368	20339	20307
0,983	20279	20249	20216	20187	20154	20123	20092	20060	20028	19994
0,984	19964	19931	19900	19869	19838	19806	19774	19742	19712	19679
0,985	19646	19613	19580	19546	19512	19478	19444	19411	19376	19339
0,986	19303	19270	19234	19197	19161	19126	19086	19049	19010	18975
0,987	18936	18901	18865	18828	18793	18752	18715	18678	18640	18600
0,988	18561	18520	18480	18442	18401	18357	18312	18265	18219	18172
0,989	18126	18082	18034	17986	17934	17885	17838	17788	17736	17691
0,990	17640	17600	17550	17505	17455	17410	17360	17315	17260	17210
0,991	17160	17115	17055	17005	16950	16900	16840	16790	16735	16675
0,992	16615	16560	16500	16440	16375	16310	16255	16190	16120	16055
0,993	15990	15925	15855	15790	15725	15660	15590	15520	15450	15375
0,994	15300	15225	15150	15080	15000	14915	14830	14750	14665	14590
0,995	14500	14420	14330	14250	14150	14060	13960	13860	13770	13660
0,996	13560	13450	13350	13230	13120	12990	12860	12710	12560	12420
0,997	12260	12090	11920	11740	11570	11370	11170	10960	10740	10500
0,998	10250	10000	9750	9500	9250	8950	8700	8350	8000	7650
0,999	7200	6700	6200	5600	5000	4200	3200	2000	400	--

Die dem specifischen Gewichte der zu untersuchenden Flüssigkeit entsprechenden Zahlen der rechten Seite sind zu den vorstehenden Zahlen zu addiren, wenn das specifische Gewicht der Flüssigkeit unter 1,00 ist, von denselben zu subtrahiren, wenn dasselbe über 1,00 ist.

II.

Ist das spec. Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	so ist zu den Zahlen der linken Seite zu addiren									
0.97	132	128	123	119	114	110	106	101	97	92
0,98	88	83	79	74	70	66	61	57	52	48
0,99	44	39	35	31	26	22	17	13	9	4
	so ist von den Zahlen der linken Seite zu subtrahiren									
1,00	0	4	9	13	17	22	26	30	35	39
1,01	43	48	52	56	60	65	69	73	77	82
1,02	86	90	95	99	103	107	111	116	120	124
1,03	128	133	137	141	145	149	154	158	162	166
1.04	170	175	179	183	187	191	195	199	204	208
1.05	212	216	220	224	228	233	237	241	245	249
1,06	253	257	261	265	269	273	278	282	286	290
1,07	294	298	302	306	310	314	318	322	326	330
1,08	334	338	342	346	350	354	358	362	366	370
1,09	374	378	382	386	390	394	398	402	406	410
1,10	414	418	422	426	430	434	438	441	445	449
1,11	453	457	461	465	469	473	477	481	484	488
1,12	492	496	500	504	508	512	515	519	523	527
1,13	531	535	538	542	546	550	554	558	561	565
1.14	569	573	577	580	584	588	592	596	599	603
1.15	607	611	615	618	622	626	630	633	637	641
1.16	645	648	652	656	660	663	667	671	674	678
1.17	682	686	689	693	697	700	704	708	711	715
1.18	719	722	726	730	734	737	741	745	748	752
1.19	755	759	763	766	770	774	777	781	785	788
1,20	792	795	799	803	806	810	813	817	821	824
1.21	828	831	835	839	842	846	849	853	856	860
1,22	864	867	871	874	878	881	885	888	892	896
1,23	899	903	906	910	913	917	920	924	927	931
1,24	934	938	941	945	948	952	955	959	962	966
1,25	969	973	976	980	983	986	990	993	997	1000

Das Resultat der Rechnung findet man auf einer der folgenden Seiten.

III.

Die untersuchte Flüssigkeit enthalt Gewichts-Procente Alkohol	0—3,49 % = 0—15430.									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	wenn die Rechnung nach Tabelle I und II ergeben hat									
0,1	—	400	800	1100	1500	1800	2000	2300	2600	2800
0,2	3000	3200	3400	3600	3800	4000	4100	4300	4500	4600
0,3	4800	4900	5100	5200	5300	5400	5600	5700	5800	5900
0,4	6000	6100	6200	6300	6400	6500	6600	6700	6800	6900
0,5	7000	7100	7150	7250	7300	7400	7500	7550	7650	7700
0,6	7800	7850	7900	8000	8050	8150	8200	8250	8350	8400
0,7	8450	8500	8550	8650	8700	8750	8800	8850	8900	9000
0,8	9050	9100	9150	9200	9250	9300	9350	9400	9450	9500
0,9	9550	9600	9650	9700	9750	9800	9800	9850	9900	9950
1,0	**10000**	10040	10090	10130	10170	10210	10250	10290	10330	10370
1,1	10410	10450	10490	10530	10570	10610	10640	10680	10720	10760
1,2	10790	10830	10860	10900	10930	10970	**11000**	11040	11070	11110
1,3	11140	11170	11210	11240	11270	11300	11340	11370	11400	11430
1,4	11460	11490	11520	11550	11580	11610	11640	11670	11700	11730
1,5	11760	11790	11820	11850	11880	11900	11930	11960	11990	**12010**
1,6	12040	12070	12100	12120	12150	12170	12200	12230	12250	12280
1,7	12300	12330	12360	12380	12410	12430	12460	12480	12500	12530
1,8	12550	12580	12600	12620	12650	12670	12700	12720	12740	12760
1,9	12790	12810	12830	12860	12880	12900	12920	12940	12970	12990
2,0	**13010**	13030	13050	13070	13100	13120	13140	13160	13180	13200
2,1	13220	13240	13260	13280	13300	13320	13340	13360	13380	13400
2,2	13420	13440	13460	13480	13500	13520	13540	13560	13580	13600
2,3	13620	13640	13650	13670	13690	13710	13730	13750	13770	13780
2,4	13800	13820	13840	13860	13870	13890	13910	13930	13940	13960
2,5	13980	**14000**	14010	14030	14050	14070	14080	14100	14120	14130
2,6	14150	14170	14180	14200	14220	14230	14250	14270	14280	14300
2,7	14310	14330	14350	14360	14380	14390	14410	14420	14440	14460
2,8	14470	14490	14500	14520	14530	14550	14560	14580	14590	14610
2,9	14620	14640	14650	14670	14680	14700	14710	14730	14740	14760
3,0	14770	14790	14800	14810	14830	14840	14860	14870	14890	14900
3,1	14910	14930	14940	14960	14970	14980	**15000**	15010	15020	15040
3,2	15050	15070	15080	15090	15110	15120	15130	15150	15160	15170
3,3	15190	15200	15210	15220	15240	15250	15260	15280	15290	15300
3,4	15310	15330	15340	15350	15370	15380	15390	15400	15420	15430
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Die untersuchte Flüssigkeit enthält Gewichts-Procente Alkohol	3,50—6,99 % 15440— 8445.									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	wenn die Rechnung nach Tabelle I und II ergeben hat									
3,5	15440	15450	15470	15480	15490	15500	15510	15530	15540	15550
3,6	15560	15580	15590	15600	15610	15620	15630	15650	15660	15670
3,7	15680	15690	15710	15720	15730	15740	15750	15760	15770	15790
3,8	15800	15810	15820	15830	15840	15850	15870	15880	15890	15900
3,9	15910	15920	15930	15940	15950	15970	15980	15990	**16000**	16010
4,0	16021	16031	16042	16053	16064	16075	16085	16096	16107	16117
4,1	16128	16138	16149	16160	16170	16180	16191	16201	16212	16222
4,2	16232	16243	16253	16263	16274	16284	16294	16304	16314	16325
4,3	16335	16345	16355	16365	16375	16385	16395	16405	16415	16425
4,4	16435	16444	16454	16464	16474	16484	16493	16503	16513	16522
4,5	16532	16542	16551	16561	16571	16580	16590	16599	16609	16618
4,6	16628	16637	16646	16656	16665	16675	16684	16693	16702	16712
4,7	16721	16730	16739	16749	16758	16767	16776	16785	16794	16803
4,8	16812	16821	16830	16839	16848	16857	16866	16875	16884	16893
4,9	16902	16911	16920	16928	16937	16946	16955	16964	16972	16981
5,0	16990	16998	**17007**	17016	17024	17033	17042	17050	17059	17067
5,1	17076	17084	17093	17101	17110	17118	17126	17135	17143	17152
5,2	17160	17168	17177	17185	17193	17202	17210	17218	17226	17235
5,3	17243	17251	17259	17267	17275	17284	17292	17300	17308	17316
5,4	17324	17332	17340	17348	17356	17364	17372	17380	17388	17396
5,5	17404	17412	17419	17427	17435	17443	17451	17459	17466	17474
5,6	17482	17490	17497	17505	17513	17520	17528	17536	17543	17551
5,7	17559	17566	17574	17582	17589	17597	17604	17612	17619	17627
5,8	17634	17642	17649	17657	17664	17672	17679	17686	17694	17701
5,9	17709	17716	17723	17731	17738	17745	17752	17760	17767	17774
6,0	17782	17789	17796	17803	17810	17818	17825	17832	17839	17846
6,1	17853	17860	17868	17875	17882	17889	17896	17903	17910	17917
6,2	17924	17931	17938	17945	17952	17959	17966	17973	17980	17987
6,3	17993	**18000**	18007	18014	18021	18028	18035	18041	18048	18055
6,4	18062	18069	18075	18082	18089	18096	18102	18109	18116	18122
6,5	18129	18136	18142	18149	18156	18162	18169	18176	18182	18189
6,6	18195	18202	18209	18215	18222	18228	18235	18241	18248	18254
6,7	18261	18267	18274	18280	18287	18293	18299	18306	18312	18319
6,8	18325	18331	18338	18344	18351	18357	18363	18370	18376	18382
6,9	18388	18395	18401	18407	18414	18420	18426	18432	18439	18445
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Die untersuchte Flüssigkeit enthält Gewichts-Procente Alkohol	7,00 10,49% 1845 —20208.									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	wenn die Rechnung nach Tabelle I und II ergeben hat									
7,0	18451	18457	18463	18470	18476	18482	18488	18494	18500	18506
7,1	18513	18519	18525	18531	18537	18543	18549	18555	18561	18567
7,2	18573	18579	18585	18591	18597	18603	18609	18615	18621	18627
7,3	18633	18639	18645	18651	18657	18663	18669	18675	18681	18686
7,4	18692	18698	18704	18710	18716	18722	18727	18733	18739	18745
7,5	18751	18756	18762	18768	18774	18779	18785	18791	18797	18802
7,6	18808	18814	18820	18825	18831	18837	18842	18848	18854	18859
7,7	18865	18871	18876	18882	18887	18893	18899	18904	18910	18915
7,8	18921	18927	18932	18938	18943	18949	18954	18960	18965	18971
7,9	18976	18982	18987	18993	18998	**19004**	19009	19015	19020	19025
8,0	19031	19036	19042	19047	19053	19058	19063	19069	19074	19079
8,1	19085	19090	19096	19101	19106	19112	19117	19122	19128	19133
8,2	19138	19143	19149	19154	19159	19165	19170	19175	19180	19186
8,3	19191	19196	19201	19206	19212	19217	19222	19227	19232	19238
8,4	19243	19248	19253	19258	19263	19269	19274	19279	19284	19289
8,5	19294	19299	19304	19309	19315	19320	19325	19330	19335	19340
8,6	19345	19350	19355	19360	19365	19370	19375	19380	19385	19390
8,7	19395	19400	19405	19410	19415	19420	19425	19430	19435	19440
8,8	19445	19450	19455	19460	19465	19469	19474	19479	19484	19489
8,9	19494	19499	19504	19509	19513	19518	19523	19528	19533	19538
9,0	19542	19547	19552	19557	19562	19566	19571	19576	19581	19586
9,1	19590	19595	19600	19605	19609	19614	19619	19624	19628	19633
9,2	19638	19643	19647	19652	19657	19661	19666	19671	19675	19680
9,3	19685	19689	19694	19699	19703	19708	19713	19717	19722	19727
9,4	19731	19736	19741	19745	19750	19754	19759	19763	19768	19773
9,5	19777	19782	19786	19791	19795	19800	19805	19809	19814	19818
9,6	19823	19827	19832	19836	19841	19845	19850	19854	19859	19863
9,7	19868	19872	19877	19881	19886	19890	19894	19899	19903	19908
9,8	19912	19917	19921	19926	19930	19934	19939	19943	19948	19952
9,9	19956	19961	19965	19969	19974	19978	19983	19987	19991	19996
10,0	**20000**	20004	20009	20013	20017	20022	20026	20030	20035	20039
10,1	20043	20048	20052	20056	20060	20065	20069	20073	20077	20082
10,2	20086	20090	20095	20099	20103	20107	20111	20116	20120	20124
10,3	20128	20133	20137	20141	20145	20149	20154	20158	20162	20166
10,4	20170	20175	20179	20183	20187	20191	20195	20199	20204	20208
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Die untersuchte Flüssigkeit enthalt Gewichts-Procente Alkohol	0,50— 3,99 % = 202 2 2 458.									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	wenn die Rechnung nach Tabelle I und ergeben hat									
10,5	20212	20216	20220	20224	20228	20233	20237	20241	20245	20249
10,6	20253	20257	20261	20265	20269	20273	20278	20282	20286	[illegible]
10,7	20294	20298	20302	20306	20310	20314	20318	20322	20326	20330
10,8	20334	20338	20342	20346	20350	20354	20358	20362	20366	20370
10,9	20374	20378	20382	20386	20390	20394	20398	20402	20406	20410
11,0	20414	20418	20422	20426	20430	20434	20438	20441	20445	20449
11,1	20453	20457	20461	20465	20469	20473	20477	20481	20484	20488
11,2	20492	20496	20500	20504	20508	20512	20515	20519	20523	20527
11,3	20531	20535	20538	20542	20546	20550	20554	20558	20561	20565
11,4	20569	20573	20577	20580	20584	20588	20592	20596	20599	20603
11,5	20607	20611	20615	20618	20622	20626	20630	20633	20637	20641
11,6	20645	20648	20652	20656	20660	20663	20667	20671	20674	20678
11,7	20682	20686	20689	20693	20697	20700	20704	20708	20711	20715
11,8	20719	20722	20726	20730	20734	20737	20741	20745	20748	20752
11,9	20755	20759	20763	20766	20770	20774	20777	20781	20785	20788
12,0	20792	20795	20799	20803	20806	20810	20813	20817	20821	20824
12,1	20828	20831	20835	20839	20842	20846	20849	20853	20856	20860
12,2	20864	20867	20871	20874	20878	20881	20885	20888	20892	20896
12,3	20899	20903	20906	20910	20913	20917	20920	20924	20927	20931
12,4	20934	20938	20941	20945	20948	20952	20955	20959	20962	20966
12,5	20969	20973	20976	20980	20983	20986	20990	20993	20997	**21000**
12,6	21004	21007	21011	21014	21017	21021	21024	21028	21031	21035
12,7	21038	21041	21045	21048	21052	21055	21059	21062	21065	21069
12,8	21072	21075	21079	21082	21086	21089	21092	21096	21099	21103
12,9	21106	21109	21113	21116	21119	21123	21126	21129	21133	21136
13,0	21139	21143	21146	21149	21153	21156	21159	21163	21166	21169
13,1	21173	21176	21179	21183	21186	21189	21193	21196	21199	21202
13,2	21206	21209	21212	21216	21219	21222	21225	21229	21232	21235
13,3	21239	21242	21245	21248	21252	21255	21258	21261	21265	21268
13,4	21271	21274	21278	21281	21284	21287	21290	21294	21297	21300
13,5	21303	21307	21310	21313	21316	21319	21323	21326	21329	21332
13,6	21335	21339	21342	21345	21348	21351	21355	21358	21361	21364
13,7	21367	21370	21374	21377	21380	21383	21386	21389	21392	21396
13,8	21399	21402	21405	21408	21411	21414	21418	21421	21424	21427
13,9	21430	21433	21436	21440	21443	21446	21449	21452	21455	21458
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Die untersuchte Flüssigkeit enthält Gewichts-Procente Alkohol	14,00—17,49 % = 21461—22428.									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	wenn die Rechnung nach Tabelle I und II ergeben hat									
14,0	21461	21464	21467	21471	21474	21477	21480	21483	21486	21489
14,1	21492	21495	21498	21501	21504	21508	21511	21514	21517	21520
14,2	21523	21526	21529	21532	21535	21538	21541	21544	21547	21550
14,3	21553	21556	21559	21562	21565	21569	21572	21575	21578	21581
14,4	21584	21587	21590	21593	21596	21599	21602	21605	21608	21611
14,5	21614	21617	21620	21623	21626	21629	21632	21635	21638	21641
14,6	21644	21647	21649	21652	21655	21658	21661	21664	21667	21670
14,7	21673	21676	21679	21682	21685	21688	21691	21694	21697	21700
14,8	21703	21706	21708	21711	21714	21717	21720	21723	21726	21729
14,9	21732	21735	21738	21741	21744	21746	21749	21752	21755	21758
15,0	21761	21764	21767	21770	21772	21775	21778	21781	21784	21787
15,1	21790	21793	21796	21798	21801	21804	21807	21810	21813	21816
15,2	21818	21821	21824	21827	21830	21833	21836	21838	21841	21844
15,3	21847	21850	21853	21855	21858	21861	21864	21867	21870	21872
15,4	21875	21878	21881	21884	21886	21889	21892	21895	21898	21901
15,5	21903	21906	21909	21912	21915	21917	21920	21923	21926	21928
15,6	21931	21934	21937	21940	21942	21945	21948	21951	21953	21956
15,7	21959	21962	21965	21967	21970	21973	21976	21978	21981	21984
15,8	21987	21989	21992	21995	21998	**22000**	22003	22006	22009	22011
15,9	22014	22017	22019	22022	22025	22028	22030	22033	22036	22038
16,0	22041	22044	22047	22049	22052	22055	22057	22060	22063	22066
16,1	22068	22071	22074	22076	22079	22082	22084	22087	22090	22092
16,2	22095	22098	22100	22103	22106	22109	22111	22114	22117	22119
16,3	22122	22125	22127	22130	22133	22135	22138	22140	22143	22146
16,4	22148	22151	22154	22156	22159	22162	22164	22167	22170	22172
16,5	22175	22177	22180	22183	22185	22188	22191	22193	22196	22198
16,6	22201	22204	22206	22209	22212	22214	22217	22219	22222	22225
16,7	22227	22230	22232	22235	22238	22240	22243	22245	22248	22251
16,8	22253	22256	22258	22261	22263	22266	22269	22271	22274	22276
16,9	22279	22281	22284	22287	22289	22292	22294	22297	22299	22302
17,0	22304	22307	22310	22312	22315	22317	22320	22322	22325	22327
17,1	22330	22332	22335	22338	22340	22343	22345	22348	22350	22353
17,2	22355	22358	22360	22363	22365	22368	22370	22373	22375	22378
17,3	22380	22383	22385	22388	22390	22393	22395	22398	22400	22403
17,4	22405	22408	22410	22413	22415	22418	22420	22423	22425	22428
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Die untersuchte Flüssigkeit enthält Gewichts-Procente Alkohol	17,50—19,99 % = 22430—23008.									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	wenn die Rechnung nach Tabelle I und II ergeben hat									
17,5	22430	22433	22435	22438	22440	22443	22445	22448	22450	22453
17,6	22455	22458	22460	22463	22465	22467	22470	22472	22475	22477
17,7	22480	22482	22485	22487	22490	22492	22494	22497	22499	22502
17,8	22504	22507	22509	22512	22514	22516	22519	22521	22524	22526
17,9	22529	22531	22533	22536	22538	22541	22543	22545	22548	22550
18,0	22553	22555	22558	22560	22562	22565	22567	22570	22572	22574
18,1	22577	22579	22582	22584	22586	22589	22591	22594	22596	22598
18,2	22601	22603	22605	22608	22610	22613	22615	22617	22620	22622
18,3	22625	22627	22629	22632	22634	22636	22639	22641	22643	22646
18,4	22648	22651	22653	22655	22658	22660	22662	22665	22667	22669
18,5	22672	22674	22676	22679	22681	22683	22686	22688	22690	22693
18,6	22695	22697	22700	22702	22704	22707	22709	22711	22714	22716
18,7	22718	22721	22723	22725	22728	22730	22732	22735	22737	22739
18,8	22742	22744	22746	22749	22751	22753	22755	22758	22760	22762
18,9	22765	22767	22769	22772	22774	22776	22778	22781	22783	22785
19,0	22788	22790	22792	22794	22797	22799	22801	22804	22806	22808
19,1	22810	22813	22815	22817	22819	22822	22824	22826	22828	22831
19,2	22833	22835	22838	22840	22842	22844	22847	22849	22851	22853
19,3	22856	22858	22860	22862	22865	22867	22869	22871	22874	22876
19,4	22878	22880	22882	22885	22887	22889	22891	22894	22896	22898
19,5	22900	22903	22905	22907	22909	22911	22914	22916	22918	22920
19,6	22923	22925	22727	22929	22931	22934	22936	22938	22940	22942
19,7	22945	22947	22949	22951	22953	22956	22958	22960	22962	22964
19,8	22967	22969	22971	22973	22975	22978	22980	22982	22984	22986
19,9	22989	22991	22993	22995	22997	22999	**23002**	23004	23006	23008
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Mittheilungen aus dem Prof. Wartha'schen Laboratorium.

Studien über das Silberoxydul.*)

Von

Dr. Wilhelm Pillitz,

Privatdocent am Königl. ungarischen Josephs-Polytechnikum in Budapest.

II.

In meiner vorherigen Abhandlung**) habe ich über das Wesen desjenigen Präparates referirt, welches bisher unter dem Namen Silberoxydul figurirte und das sich bildet, wenn zu einer alkalischen Lösung von antimoniger Säure neutrale Silbersolution hinzugefügt wird.

Ich gehe nun zur Beschreibung des zweiten Präparates über.

Wendet man nämlich statt der alkalischen Lösung von Antimonoxyd eine Lösung von Antimontrichlorid in Natronlauge an, welch' letzterer Körper bekanntlich bei Gegenwart von genügender Weinsteinsäure in überschüssigen Alkalien in Lösung bleibt, so scheidet sich bei dem Zusatze von neutralem Silbernitrat »Silberoxydul« nebst Silberoxyd aus. Fügt man nun Ammoniak in genügender Quantität hinzu, so löst sich das Silberoxyd auf, während das schwarze Oxydul ungelöst zurückbleibt. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser sorgfältig gewaschen, bei 100 ^{0} C. getrocknet und sodann zur Untersuchung verwendet.

Die mikroskopische Untersuchung des Präparates zeigte schon, dass wir es hier nicht mit einer homogenen Masse zu thun haben, sondern dass neben der dunkelgefärbten Substanz durchscheinende bis durchsichtige Krystallkörner vorhanden sind. Es wurden einige dieser Körner, die an der Wandung des Gefässes, in welchem die Bereitung des Silberoxyduls stattfand, fest anhaften, separirt und näher untersucht. Die Körner sind sehr hart, knirschen unter dem Pistille wie Sandkörner, sind vollkommen silberfrei und enthalten Antimon, Natrium und Wasser.

Die qualitative Analyse ergab Silber, Antimon und Chlor in erheblichen, Natrium und Wasser in geringeren Quantitäten.

Die quantitative Analyse wurde folgendermaassen ausgeführt: 2—3 *g* wurden behufs der Chlorbestimmung in einer Platinschale mit reiner.

*) Verlesen in der Königl. ungar. Academie der Wissenschaften zu Budapest.

) Diese Zeitschrift **21, 27 ff.

aus Natriummetall bereiteter Natronlauge längere Zeit und wiederholt digerirt, das alkalische Filtrat sammt den Waschwassern mit chlorfreier Salpetersäure schwach angesäuert, sodann das Chlor mit Silbernitrat gefällt und in gewohnter Weise zur Wägung gebracht.

Der Rückstand, der sich bei der Behandlung mit Natronlauge auf dem Filter gesammelt vorfindet, wurde bei Gelegenheit seiner Auswaschung in die Filterspitze gespült, sodann getrocknet und möglichst vollständig in ein Porzellanschälchen übertragen. Um die geringen Reste, die am Filter unvermeidlich haften bleiben, nicht verloren gehen zu lassen, wird das Filtrum eingeäschert und die Asche ebenfalls in das Schälchen gegeben. Man stülpt nun einen entsprechend grossen Trichter über die Substanz und giesst behutsam vom Trichterrande her concentrirte chlorfreie Salpetersäure zu. Bei der heftigen Einwirkung der Säure ist durch dieses Vorgehen einem Verluste durch Verspritzen vollkommen vorgebeugt. Hat die Bildung von rothen Dämpfen aufgehört, so gibt man die Schale auf's Wasserbad und wenn nun die erneuerte heftige Wirkung vorüber ist, hebt man den Trichter von der Schale, spült ihn sorgfältig ab und verdampft den Inhalt der Schale vollkommen zur Trockne. Der Rückstand besteht aus Silbernitrat und Antimonsäure.

Wollte man nun die Trennung in der Weise vornehmen, dass man mit Wasser behandelt, filtrirt und den Antimonrückstand mit Wasser wäscht, so würde man sich bald von der Unmöglichkeit der Durchführung überzeugen. Die Waschflüssigkeit, die anfangs klar durchläuft, trübt sich alsbald milchig und macht die Trennung illusorisch. Um dies zu verhüten schlägt Herr Opificius aus Frankfurt a. M. in einer an mich gerichteten brieflichen Mittheilung vor, die Waschung mit verdünnter Salpetersäure vorzunehmen. Ich habe diese Angabe in der praktischen Ausführung vollkommen bestätigt gefunden. Wendet man indessen eine etwa 10procentige Lösung von chlorfreiem salpetersaurem Ammon als Waschflüssigkeit an, so kann die Waschung ebenfalls ohne Anstand ausgeführt werden. Hierbei behält das getrocknete Filter seine ursprüngliche Zähigkeit, wird nicht brüchig und man kann den Antimonniederschlag fast vollkommen vom Filter trennen, was unbedingt nothwendig ist, da man sonst beim Einäschern desselben einen erheblichen Antimonverlust erleiden würde. Es ist gut gleich den trockenen Abdampfungsrückstand in der Schale mit der Lösung vom Ammoniumnitrat zu behandeln und das Filter mit derselben Lösung vorerst zu befeuchten. Dass Filtrum und

Niederschlag bei dieser Procedur von Ammoniumnitrat imprägnirt sind, gereicht nur zum Vortheile; es schützt beim Einäschern des Filters vor Antimonverlust, der Ueberschuss entweicht ja beim Glühprocess und wirkt hierbei dem etwaigen Einfluss reducirender Gase entgegen. Das Antimon wird in gewohnter Weise als antimonsaures Antimonoxyd zur Wage gebracht. In der vom Antimonniederschlage abfiltrirten Lösung wird mit Salzsäure das Silber bestimmt.

Die Bestimmung des Natriums bietet keine besondere Schwierigkeit. Man geht von einer frischen Portion des Präparates aus, scheidet in der oben aus einander gesetzten Weise mittelst Salpetersäure das Antimon, mittelst Salzsäure das Silber aus, dampft das Filtrat vom Silberniederschlage zur Trockne und wägt schliesslich den Rückstand. Nöthigenfalls löst man denselben zur Reinigung in wenig Wasser, fügt frisches Schwefelwasserstoffwasser zu, filtrirt von dem geringen Niederschlage ab, dampft unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne, glüht den Rückstand gelinde und wägt schliesslich.

Schwieriger ist die Durchführung der Wasser- und Sauerstoff-Bestimmung. Um die Menge des Wassers zu erhalten, erhitzt man eine gewogene Menge des Präparates im Kohlensäurestrome, jedoch mit der Vorsicht, dass sich hierbei kein Antimon verflüchtigt. Das entweichende Wasser wird im gewogenen Chlorcalciumrohre aufgefangen. Hier ist nun Folgendes zu bedenken: Enthält die zu untersuchende Substanz oxydisches Silber, so wird bei der angewendeten Erhitzungs-Temperatur auch dieses wenigstens zum Theile zersetzt und es wird mit dem Wasser auch Sauerstoff entweichen; in Folge davon wird die Gewichtsabnahme der erhitzten Substanz eine grössere sein als die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres. Ist hingegen kein oxydisches Silber vorhanden, so müssen bei richtiger Ausführung die beiden Gewichtsmengen einander gleich bleiben. Ich habe bei dem eben besprochenen Präparate stets diesen letzteren Fall constatirt, mithin enthält das Präparat kein oxydisches Silber.

Die im Kohlensäurestrome erhitzte, also entwässerte, Substanz kann nun im Wasserstoffstrome zur Bestimmung des Sauerstoffs erhitzt werden. Leider konnte dies nicht ausgeführt werden, da das Präparat auch Chlor enthält und dieses zur vollständigen Entfernung eine so hohe Temperatur erfordert, dass hierbei unvermeidlich erhebliche Quantitäten von Antimon sich mit verflüchtigen; diese Bestimmung musste daher unterbleiben.

Also eine directe Sauerstoffbestimmung konnte auf diesem Wege nicht erzielt werden. Ich komme auf diesen Gegenstand später zurück.

Nach der hier mitgetheilten Methode wurden zwei Präparate analysirt, und zwar um einerseits constatiren zu können, ob unter Einwirkung der verschiedenen Mengen von alkalischem Antimonchlorid auf Silbernitrat eine Substanz von constanter Zusammensetzung resultirt oder nicht und andererseits, um die chemische Constitution der betreffenden Substanz näher kennen zu lernen.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

Bestandtheile.	Doppelanalyse des I. Präparates.			Doppelanalyse des II. Präparates.		
	a	b	Im Mittel	a	b	Im Mittel
	Procente	Procente	Procente	Procente	Procente	Procente
Ag	76,46	76,81	76,63	52,54	52,30	52,42
Cl	20,44	20,42	20,43	6,39	6,37	6,38
Sb	1,061	1,111	1,08	22,20	22,50	22,35
Na	Spur	Spur	Spur	3,40	3,30	3,35
H_2O	wurden nicht bestimmt			7,80	7,54	7,67
O				—	—	—
Summe . .	97,961	98,341	98,14	92,33	92,01	92,17

Wie zu ersehen, zeigen die beiden Präparate eine auffällige Verschiedenheit in ihrer quantitativen Zusammensetzung. Es ist mithin kein Zweifel vorhanden, dass wir es auch hier mit einem Gemenge von verschiedenartigen Verbindungen zu thun haben. Es fragt sich nur, welcher Art diese Verbindungen sind?

Erörtern wir zunächst die Frage, in welcher Form wohl das Silber vorhanden sein kann?

Als Oxyd kann es unmöglich zugegen sein; denn wäre dieses der Fall, so müsste, wie bereits erwähnt, bei Gelegenheit der Wasser-Bestimmung die Substanz beim Erhitzen mehr an Gewicht verloren haben, als das Chlorcalciumrohr zugenommen hat.

Ob das Silber als Metall, oder zum Theile als solches und zum Theile als Chlorsilber vorhanden ist, kann auf folgende Weise eruirt werden.

Man behandelt die ursprüngliche Substanz in der oben angegebenen Weise mit concentrirter Salpetersäure, hierbei löst sich das Silber, während das Antimon nebst dem Chlorsilber ungelöst zurückbleiben. Behandelt man nun diesen unlöslichen Rückstand mit Ammoniak, so wird das Chlorsilber gelöst und kann aus der Lösung mittelst Salpetersäure ausgefällt werden.

Ich habe diesen Versuch, sowie die später folgenden mit dem II. Präparate ausgeführt. Aus 2,3374 *g* Substanz extrahirte die Salpetersäure 0,7710 *g* Silber. Das sind 32,98 % Silber. Als aus dem Rückstande mittelst Ammoniaks das Chlorsilber ausgezogen und gewogen wurde, ergab sich 0,5957 *g* Chlorsilber, das sind 25,48 % Chlorsilber.

Berechnen wir die den oben gefundenen 6,38 % Chlor entsprechende Chlorsilbermenge, so ergeben sich 25,79 %.

Ziehen wir nun die dieser Chlorsilbermenge entsprechende Silber-Quantität, d. i. 19,59 % Silber, von dem gefundenen Gesammtsilber ab, also 52,42 — 19,59, so bleibt die in Metallform vorhandene Silber-Quantität = 32,83 %. Bei der Extraction mit Salpetersäure wurden 32,98 % Silber gefunden.

Es ist somit erwiesen, dass das in dem Präparate enthaltene Silber als Chlorsilber und metallisches Silber vorhanden ist, und zwar in dem Verhältniss von

	Berechnet	gefunden
Ag Cl	25,79 %	25,48 %
Ag	32,83 «	32,95 « .

In Bezug auf das Natrium ist schon durch die qualitative Analyse der im Präparate enthaltenen Krystallkörner ausser allen Zweifel gesetzt, dass dasselbe einen wesentlichen Bestandtheil eben dieser Körner bildet. Der äussere Habitus der Körner, ihr Bestreben sich an der Gefässwandung festzusetzen, ihre Härte, ihr Knirschen unter dem Pistille und schliesslich ihr Gehalt an Antimon, Natrium und Wasser, lässt es zweifellos erscheinen, dass wir es mit einem Natriumsalz der Antimonsäure zu thun haben, und zwar mit dem von Frémy zuerst metaantimonsaures Natron genannten Präparate. Bekanntlich bildet sich dieses Salz bei der Natriumreaction mittelst körnigen antimonsauren Kalis und wird heute analog der entsprechend zusammengesetzten Phosphorsäureverbindung saures pyroantimonsaures Natrium $Na_2 H_2 Sb_2 \Theta_7 + 6 H_2O$ genannt.

Die Gegenwart dieses Salzes gibt uns den Schlüssel an die Hand zur Auffindung der bei der Analyse des II. Präparates fehlenden 7,83 %.

Das saure pyroantimonsaure Natrium verliert bei 200° C. 6 Molecüle Krystallwasser. Wie aus der obigen Analyse zu ersehen ist, enthielt das zweite Präparat im Mittel aus zwei Bestimmungen 7,67 % Wasser und 3,35 % Natrium. Rechnen wir dieses letztere auf saures pyroantimonsaures Natrium um, so entsprechen demselben 37,28 *g* $Na_2 H_2 Sb_2 \Theta_7 + 6 H_2\Theta$. Und fragen wir, wie viel Wasser entwickelt diese Menge Natriumsalz? so erhalten wir nach dem Ansatze:

$$Na_2 H_2 Sb_2 O_7 + 6 H_2\Theta : 6 H_2\Theta = 37,28 : x$$
$$x = 7,86 \text{ \% Wasser.}$$

Die directe Bestimmung ergab im Mittel von zwei Bestimmungen 7,67 %.

Nachdem das Wasser aus dem Natriumsalz entwichen war, blieben in demselben noch 1 Molecül Constitutionswasser und 6 Atome Sauerstoff, also zusammen $H_2\Theta_7$ zurück, die sich der Analyse entzogen und aus den oben mitgetheilten Gründen nicht direct ermittelt werden konnten. Berechnen wir aber diese $H_2\Theta_7$-Menge auf 37,28 *g* saures Natriumantimoniat u. z. $Na_2 H_2 Sb_2 \Theta_7 + 6 H_2O : H_2\Theta_7 = 37,28 : x$, so erhalten wir 8,29 % $H_2O + O_6$; bei der Analyse fehlten 7,83 %.

Mithin ist das Vorhandensein des sauren pyroantimonsauren Natriums durch die gefundene Wassermenge und die bei der Analyse fehlende Menge von Wasser und Sauerstoff ebenfalls bestätigt u. z.

37,28 *g* $Na_2 H_2 Sb_2 \Theta_7 + 6 H_2O$ enthalten:

	berechnet	gefunden
$6 H_2O$	7,86 %	7,67 %
$H_2\Theta + \Theta_6$	8,29 «	7,83 «

Vom Antimon wurden bei der Analyse im Mittel aus zwei Bestimmungen 22,35 % gefunden. 37,28 *g* saures Natriumantimoniat enthalten aber blos 17,76 *g* Antimon. Ziehen wir diese von der Gesammt-Antimonmenge ab, so bleiben 4,59 % Antimon, die nach dem Vorhergehenden als metallisches Antimon vorhanden sein müssen.

Das mittelst alkalischen Antimonchlorids dargestellte Silberoxydul ist nach alledem ein Gemenge bestehend aus:

$Na_2 H_2 Sb_2 \Theta_7 + 6 H_2\Theta$	= 37,28 %
Sb	= 4,59 «
Ag	= 32,95 «
Ag Cl	= 25,48 «
Summa	100,30 %.

Wie aus dem ersten Präparate im Vergleich mit dem zweiten ersichtlich, kann das Mengenverhältniss der einzelnen Bestandtheile sehr

verschieden sein; dasselbe hängt aber von dem Concentrationsgrade, der Temperatur und dem Mengenverhältnisse der auf einander wirkenden Agentien ab.

Der chemische Vorgang, welcher sich bei der Einwirkung von alkalischem Antimonchlorid auf Silbernitrat abspielt, ist ganz analog demjenigen, den ich in meiner früheren Abhandlung beim ersten Präparate *) zu beschreiben Gelegenheit hatte. Und zwar stelle ich mir den Verlauf des Processes, in einzelne Phasen getheilt, folgendermaassen vor:

I. Bei der Auflösung des Antimontrichlorids in Natronlauge (bei Gegenwart von Weinsteinsäure) bildet sich antimonigsaures Salz

$$Sb\,Cl_3 + 4\,Na\,O\,H = Sb\,\Theta_2\,Na + 3\,Na\,Cl + 2\,H_2\Theta.$$

II. Dieses antimonigsaure Natrium wirkt auf das Silbernitrat in der Weise ein, wie dies schon früher *) angegeben wurde u. z.

a) $2\,Ag\,N\Theta_3 + 2\,Na\,\Theta\,H = Ag_2\,\Theta + 2\,Na\,N\Theta_3 + H_2\Theta$

b) $6\,Sb\,O_2\,Na + Ag_2\,\Theta = 4\,Sb\,\Theta_3\,Na + Sb_2 + Ag_2 + Na_2\,\Theta.$

III. Ausser den hier verzeichneten Processen wirkt das in I gebildete Chlornatrium auf das Silbernitrat in gewöhnlicher Weise ein, nämlich: $Na\,Cl + Ag\,N\Theta_3 = Ag\,Cl + Na\,NO_3.$

IV. Schliesslich nimmt das in II b entstandene antimonsaure Natron in Berührung mit Wasser 7 Molecüle desselben auf und verwandelt sich in das krystallisirte saure Pyroantimoniat.

$$2\,Sb\,\Theta_3\,Na + 7\,H_2O = Sb_2\,Na_2\,H_2\,\Theta_7 + 6\,H_2O.$$

Dass bei dem Zusammenwirken so vieler Processe kein constant zusammengesetztes Präparat zu Stande kommen kann, ist selbstverständlich, wenn man bedenkt, dass die Mengenverhältnisse, in denen die obigen Processe sich abwickeln, sehr verschieden sein können. Zudem ist es höchst wahrscheinlich, dass ein Theil der antimonigen Säure ohne Selbstreduction und blos auf Kosten des Silberoxyds in Antimonsäure übergeht; nämlich

V. $Sb\,O_2\,Na + Ag_2\,\Theta = Sb\,O_3\,Na + Ag_2.$

Auffallend bleibt indess die Thatsache, dass trotz der reichlichen Anwendung von Ammoniak bei der Bereitung des Präparates sich dennoch eine so erhebliche Quantität von Chlorsilber in demselben vorfindet. Es ist dies ein ähnlicher Fall, wie ich ihn in meiner früheren Abhandlung bei dem ersten Präparate constatirte, wo nämlich unter ähnlichen Umständen sich Silberoxyd vorgefunden hat.

*) Diese Zeitschrift **21**, 41.

Drittes Präparat.

Versetzt man eine alkalische Lösung von Zinnoxydul mit neutraler Silbernitratlösung, so fällt ein schwarzer Niederschlag aus von (angeblichem) Silberoxydul, dem aber Silberoxyd beigemengt ist. Entfernt man das letztere mittelst Ammoniaks, bringt den Niederschlag auf's Filter und wäscht ihn, bis das Abfliessende nicht mehr alkalisch reagirt, so erhält man das gewünschte Präparat.

Die qualitative Analyse zeigte einen Gehalt von Silber, Zinn und Wasser.

Die quantitative Analyse und speciell die Trennung des Zinns vom Silber geschah — genau so und unter Anwendung derselben Vorsichtsmaassregeln, die bei der Trennung des Antimons beobachtet und oben umständlich mitgetheilt wurden — mittelst Salpetersäure.

Die Bestimmung des Wassers und des Sauerstoffs wurde in der Weise ausgeführt, dass zuvörderst das bei 100° C. getrocknete Präparat im Kohlensäurestrome erhitzt wurde; das sich hierbei entwickelnde Wasser wurde im gewogenen Chlorcalciumrohre aufgefangen. Es zeigte sich hierbei, dass die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres fast genau dieselbe war wie der Gewichtsverlust der erhitzten Substanz; ein Beweis, dass, falls Sauerstoff in dem Präparate vorhanden ist, dieser nicht an das Silber gebunden sein kann.

Als nun die im Kohlensäurestrome erhitzte Substanz neuerdings in vollkommen sauerstofffreiem Wasserstoffgas erhitzt wurde, entwickelte sich eine reichliche Wassermenge. Bei dieser Procedur verliert die Substanz allmählich ihre schwarze Farbe und die Reduction ist beendet, sobald die Substanz in ein gleichförmig hellgraues, mattes Pulver übergegangen ist. Die Gewichtsabnahme der Substanz entspricht dem vorhanden gewesenen (nicht an Silber gebundenen) Sauerstoff, während die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres, bei richtiger Ausführung, die diesem Sauerstoff entsprechende Wassermenge betragen muss.

Von dem mittelst Zinnoxyduls dargestellten Präparate möge folgende Doppelanalyse hier Platz finden:

	a	b	Im Mittel
Ag	72,63 %	72,63 %	72,63 %
Sn	19,98 «	19,85 «	19,91 «
Θ	5,35 «	5,18 «	5,26 «
$H_2Θ$	2,24 «	2,74 «	2,49 «
Summa	100,20 %	100,40 %	100,29 %.

Zur Ermittelung der näheren Bestandtheile extrahirte ich eine Probe mit Quecksilber. Herr Professor Schuller hatte auch diesesmal die Freundlichkeit, das Quecksilber mittelst seiner Luftpumpe im luftleeren Raum abzudestilliren. Der Destillationsrückstand, ein weisses krystallinisches Metall, erwies sich bei der Analyse als reines Silber. Mithin ist Zinn in metallischem Zustand in dem Präparate nicht vorhanden.

Recapituliren wir das hier Gesagte, so stellt sich die Sachlage bezüglich des Sauerstoffes in folgender Weise dar: Wir haben gesehen, dass das im Präparate vorhandene Silber ausschliesslich in metallischem Zustande vorhanden ist, während Zinn in Metallform nicht zugegen ist. Der vorhandene Sauerstoff kann daher nur an das Zinn gebunden sein. Zu diesem Resultate gelangen wir auch auf einem anderen Weg. Berechnen wir nämlich die Menge des Sauerstoffes, die den oben gefundenen 19,91 % Zinn für den Fall entsprechen würde, dass es in Form von Zinnsäure vorhanden wäre, so ergeben sich

5,40 % Sauerstoff,

die directe Bestimmung ergab im Mittel

5,26 % Sauerstoff.

Aus dem Bisherigen ergibt sich die nähere Zusammensetzung des vorliegenden Präparates als ein Gemenge von metallischem Silber mit wasserhaltiger Zinnsäure und zwar

Ag	= 72,63 %
$Sn\,\Theta_2 + n\,H_2\Theta$ . .	= 27,66 «
	100,29 %.

Der chemische Process schliesslich, der bei der Einwirkung einer Lösung von Zinnoxydul in Natronlauge auf Silbernitrat sich abspielt, ist einfach folgender:

$$Sn\,\Theta + 2\,Na\,\Theta H + 2\,Ag\,N\Theta_3 = Sn\,\Theta_2 + Ag_2 + 2\,Na\,N\Theta_3 + H_2\Theta.$$

Viertes Präparat.

Nimmt man anstatt der alkalischen Zinnoxydullösung (wie im dritten Präparate) eine alkalische Lösung von Zinnchlorür, so scheidet sich ein reichlicher schwarzer Niederschlag aus, der mit Ammoniak in grossem Ueberschusse behandelt, auf dem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet, das Material der Untersuchung ergibt.

Die qualitative Analyse des Präparates zeigte, dass Zinn, Silber und Wasser, von Chlor aber auffallender Weise blos Spuren vorhanden sind.

Die quantitative Doppelanalyse führte zu folgenden Zahlenwerthen:

	a	b	Im Mittel
Ag	92,57 %	92,61 %	92,59 %
Sn	4,69 «	4,62 «	4,655 «
Θ	1,41 «	1,28 «	1,345 «
$H_2Θ$	1,13 «	1,20 «	1,165 «
Cl	Spur	Spur	Spur
	99,80 %	99,71 %	99,755 %.

Die Trennung und Bestimmung des Silbers und des Zinns geschah genau so, wie beim Antimonpräparat. Die mit concentrirter Salpetersäure versetzte Substanz wurde auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verjagung der Säure behandelt, der trockene Rückstand mit einer etwa 10 procentigen chlorfreien Lösung von salpetersaurem Ammon aufgenommen, filtrirt, das auf dem Filter Zurückgebliebene mit salpetersaurem Ammon gewaschen, bis das Abfliessende nicht mehr auf Silber reagirte, sodann getrocknet, geglüht, gewogen und als Zinndioxyd in Rechnung gebracht.

Das Filtrat enthielt die gesammte Silbermenge.

Auch bei diesem Präparate hatte ich Gelegenheit mich in eklatanter Weise davon zu überzeugen, dass in demselben kein oxydisches Silber vorhanden ist.

Als 1,7644 *g* Substanz im Kohlensäurestrome erhitzt wurden, entwich Wasser, welches im gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen 0,0217 *g* betrug, während gleichzeitig die erhitzte Substanz eine Gewichtsabnahme von 0,0209 *g* erlitt. Da die Zinnsäure blos bei Rothgluth und zwar erst nach längerer Zeit ihren Wassergehalt vollständig abgibt, so müsste, falls oxydisches Silber vorhanden gewesen wäre, die Gewichtsabnahme der erhitzten Substanz, in Folge der gleichzeitigen Sauerstoffabgabe des oxydischen Silbers und des Entweichens von Sauerstoff eine grössere gewesen sein, als die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres. Dies war aber durchaus nicht der Fall.

Bei der nachherigen Reduction mittelst Wasserstoffs entwickelte sich von Neuem Wasser, dessen Menge auf Sauerstoff umgerechnet

1,34 % Sauerstoff

ergab. Nimmt man an, dass die vorhandenen 4,65 % Zinn als $SnΘ_2$ vorhanden sind, so entsprechen dem

1,26 % Sauerstoff.

Das Präparat ist mithin ein Gemenge von wasserhaltiger Zinnsäure mit metallischem Silber und zwar

Ag	=	92,59 %
$Sn\,O_2 + n\,H_2O$ . .	=	7,16 «
		99,75 %.

Der Process, der sich bei der Einwirkung von alkalischem Zinnchlorür auf Silbernitrat abspielt, ist folgender:

$$Sn\,Cl_2 + 4\,Na\,O\,H + 2\,Ag\,N\,O_3 = Ag_2 + Sn\,O_2 + 2\,Na\,N\,O_3 + 2\,Na\,Cl + 2\,H_2O.$$

Bei näherer Betrachtung dieses Processes stellt sich eine auffallende Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der Auflösung von Zinnchlorür in Natronlauge und dem der alkalischen Antimonchloridlösung heraus; denn während bei dem ersteren kein metallisches Zinn und auch auffallender Weise kein Chlorsilber gebildet wird, erscheint bei Anwendung der alkalischen Antimonchlorürlösung Antimon als Metall nebst reichlicher Menge von Chlorsilber in dem Präparate. Ich sah mich veranlasst der Sache weiter nachzugehen und glaube nun, dass sich die Abwesenheit von Chlorsilber in dem erwähnten Präparate nur erklären lässt, wenn man annimmt, dass Chlorsilber in Gegenwart einer Auflösung von Zinnoxydul oder Zinnchlorür in Natronlauge überhaupt nicht bestehen kann.

Und in der That, als ich frisch gefälltes Chlorsilber mit alkalischer Zinnchlorürlösung zusammenbrachte, entstand sofort eine intensive Schwarzfärbung — das Chlorsilber wird zu Metall reducirt

$$2\,Ag\,Cl + Sn\,Cl_2 + 4\,Na\,O\,H = 4\,Na\,Cl + Ag_2 + Sn\,O_2 + 2\,H_2O$$

während Chlorsilber, mit alkalischer Antimonoxydlösung zusammengebracht, keine erhebliche Veränderung erleidet. Mit der Zeit bräunt sich wohl das Chlorsilber, aber dies geschicht nicht in Folge einer reducirenden Wirkung, sondern in Folge der Einwirkung des überschüssigen Alkalis auf das Chlorsilber, nämlich:

$$2\,Ag\,Cl + 2\,Na\,O\,H = Ag_2\,O + 2\,Na\,Cl + H_2O.$$

Budapest, im April 1882.

Ueber die Ursachen des Chlorgehaltes des aus chlorsaurem Kali bereiteten Sauerstoffgases.

Von

A. Wagner.

Schönbein erwähnt,*) dass chlorsaures Kali, mit etwas Eisenoxyd erhitzt, chlorhaltiges Sauerstoffgas liefert. Auch ich hatte zufällig wiederholt die Beobachtung gemacht, dass das durch Erhitzen von käuflichem chlorsaurem Kali in eiserner Retorte gewonnene Sauerstoffgas einen sehr deutlichen Chlorgeruch besitzt. Es ist mir nämlich bei der Füllung grösserer Gasbehälter schon einigemal vorgekommen, dass durch zu plötzliche Sauerstoffentwicklung der verbindende Kautschukschlauch weggeschleudert wurde, wodurch ein ziemliches Quantum Sauerstoffgas frei in den Raum entwich. Jedesmal beobachtete ich nun hierbei einen sehr starken und ganz unzweifelhaften Chlorgeruch.

Einen Chlorgehalt des Sauerstoffgases haben ferner Pettenkofer und Voit gefunden, indem sie anführen,**) dass durch Erhitzen von 25 *g* chlorsaurem Kali mit 25 *g* Braunstein ein Sauerstoffgas entwickelt worden sei, welches 76,2 *mg* Jod aus Jodkalium ausschied, sowie, dass durch Vergasung von 25 *g* chlorsaurem Kali mit gleichem Gewichte Quarzpulver 3,81 *mg* Jod und von 25 *g* chlorsaurem Kali mit 25 *g* Kupferoxyd 11,4 *mg* Jod aus Jodkalium ausgeschieden worden seien. Eine Aufklärung über die Ursache der Verunreinigung durch Chlor ist von Pettenkofer und Voit nicht versucht worden.

Um den Grund des Chlorgehaltes des durch Erhitzen von chlorsaurem Kali erhaltenen Sauerstoffgases zu ersehen, stellte ich nachfolgende Versuche an, bei welchen ich sowohl das fabrikmässig bereitete, käufliche chlorsaure Kali, als auch absolut chemisch reines verwendete.

Die qualitative Prüfung des käuflichen chlorsauren Kalis liess einen nicht ganz unbedeutenden Gehalt an Kalk erkennen, welcher als Chlorcalcium und als chlorsaurer Kalk zugegen sein wird; letzterer kann in höherer Temperatur eine Spur Chlor abgeben mit Zurücklassung von alkalisch reagirendem Chlorcalcium, wie Wächter***) beobachtet hat.

---

*) Journal f. praktische Chemie **65**, 96.

) Zeitschrift für Biologie **16, 529.

***) Journal f. praktische Chemie **30**, 324.

Das chemisch reine chlorsaure Kali stellte ich mir durch sechsmaliges Umkrystallisiren des käuflichen dar, wobei sorgfältigst jeder Staubzutritt durch stetes Bedecken mit einer Glasglocke abgehalten wurde. Dasselbe erwies sich als völlig rein, frei von Kalk und organischen Stoffen.

Die Versuche stellte ich in folgender Weise an:

Versuch 1. In eine Verbrennungsröhre wurden einige Gramm chlorsaures Kali gegeben, kohlensäurefreie Luft langsam durchgeleitet und das austretende Gas durch Jodkaliumkleister geführt. Hierauf wurde das chlorsaure Kali langsam erhitzt. Das käufliche chlorsaure Kali bewirkte, sobald die Sauerstoffentwicklung lebhaft wurde, eine deutliche, jedoch nicht sehr intensive Jodausscheidung, während das chemisch reine selbst nach völliger Zersetzung ohne Einwirkung auf Jodkalium blieb.

Versuch 2. Alle Verhältnisse waren wie bei dem ersten Versuche belassen, nur wurde, um einen etwaigen Einfluss der Kieselsäure des Glases auszuschliessen, das chlorsaure Kali in einem Platinschiffchen eingeführt und kohlensäurefreie Luft durchgeleitet. Das Resultat blieb dasselbe, wie bei dem ersten Versuch.

Versuch 3. Reine Kohlensäure wurde langsam über chlorsaures Kali und dann in Jodkaliumkleister geleitet. Das käufliche chlorsaure Kali gab, nachdem dasselbe geschmolzen war und die Sauerstoffentwicklung begann, eine sehr intensive Jodausscheidung; dasselbe Resultat ergab auch das chemisch reine chlorsaure Kali.

Versuch 4. Chlorsaures Kali wurde mit sehr wenig Holzkohlenstaub innig gemengt, vorsichtig erhitzt und das entwickelte Gas durch Jodkaliumkleister geleitet. Sowohl bei Anwendung von käuflichem, als auch von chemisch reinem chlorsaurem Kali zeigte sich schon bei beginnender Schmelzung Jodausscheidung, welche nach völliger Zersetzung sehr intensiv auftrat.

Zu erwähnen ist noch zu diesen Versuchen, dass bei Versuch 1 nach der Zersetzung der Rückstand des käuflichen chlorsauren Kalis alkalisch reagirte, während der des chemisch reinen ohne Reaction war. Bei Versuch 4 war in beiden Fällen der Rückstand alkalisch; ebenso gab reines chlorsaures Kali, mit etwas Zucker oder Weinsäure erhitzt, einen stark alkalisch reagirenden Rückstand unter merkbarer Chlorabgabe, welch' letzteren Umstand auch Calvert und Davies

erwähnen,*) indem sie beobachteten, dass chlorsaures Kali, mit Oxalsäure stärker erhitzt, Chlor abgibt. Leitet man, wie bei Versuch 3, langsam Kohlensäure über erhitztes reines chlorsaures Kali, so zeigt schon der Geruch der austretenden Gase deutlichst den Chlorgehalt an.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich:

Das käufliche, von mir verwendete chlorsaure Kali liefert, auch ohne jede Beimengung von Braunstein oder dergleichen, unter allen Umständen ein chlorhaltiges Sauerstoffgas. Das chemisch reine chlorsaure Kali dagegen liefert ein von Chlor völlig freies Sauerstoffgas, wenn jede Einwirkung von organischen Substanzen oder von Kohlensäure ausgeschlossen ist. Kohlensäure kann selbst chemisch reines chlorsaures Kali in der Hitze so zersetzen, dass etwas Chlor hieraus frei wird; die gleiche Wirkung äussern organische Substanzen, in welchem Falle ein sehr stark alkalisch reagirender Rückstand verbleibt.

Die Ursache des Auftretens von chlorhaltigem Sauerstoff durch Erhitzen von chlorsaurem Kali kann somit liegen in einer Verunreinigung des verwendeten chlorsauren Kalis, theils durch organische Substanzen, theils durch chlorsauren Kalk. Ersteres ist wohl meistens die vorwiegende Ursache.

Hieraus erklärt sich auch, weshalb bei den schon erwähnten Versuchen von Pettenkofer und Voit durch Erhitzen eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Braunstein ein Sauerstoffgas erhalten wurde, welches weit mehr Jod aus Jodkalium ausschied, als das durch Erhitzen der gleichen Quantität chlorsauren Kalis mit Quarzpulver oder Kupferoxyd erhaltene, indem eben der Braunstein gewöhnlich nicht unbedeutende Mengen von organischen Substanzen enthält. Pettenkofer und Voit suchten die hierbei auftretende Chlormenge quantitativ zu bestimmen, jedoch in einer Weise, welche mir als völlig unzulässig erscheint. Dieselben erhitzten nämlich 70 Gramm eines Gemenges von gleichen Theilen chlorsauren Kalis und Braunsteins in einer Verbrennungsröhre und leiteten das erhaltene Sauerstoffgas durch Woulfe'sche Flaschen, in welchen kohlensaures Silber, in Wasser suspendirt, sich befand; nach dem Versuche wurde der Inhalt der Flaschen mit Salpetersäure übergossen und das gebildete Chlorsilber gewogen, wobei 0,3027 Gramm Chlorsilber, gleich 74,9 *mg* Chlor, erhalten wurden. Bei dieser Bestimmungsart ist völlig übersehen, dass

*) Journ. of the Chemic. Society of London **11**, 193.

das aus dem chlorsauren Kali gebildete Chlorkalium in der Hitze sehr merklich flüchtig ist, so dass das gewogene Chlorsilber nicht nur durch freies Chlor, sondern auch durch verdampftes Chlorkalium erhalten ist. So erhielt ich unter Einhaltung des gleichen Verfahrens durch vorsichtiges Erhitzen von 2 Gramm chemisch reinen chlorsauren Kalis, welches gar kein freies Chlor abgab, 5 *mg* Chlorsilber, so dass sich hieraus für die von Pettenkofer und Voit verwendete Menge von 35 *g* chlorsauren Kalis 21,6 *mg* freies Chlor berechnen würden, obgleich hier gar kein freies Chlor auftrat.

Deshalb stimmt bei den Versuchen von Pettenkofer und Voit die aus dem erhaltenen Chlorsilber berechnete Chlormenge nicht mit der durch Jodausscheidung gefundenen, bei welcher der aus 25 *g* chlorsaurem Kali und 25 *g* Braunstein erhaltene Sauerstoff 76,2 *mg* Jod, entsprechend 21,3 *mg* Chlor, ausschied. Liefern 25 *g* chlorsaures Kali 21,3 *mg* freies Chlor, so können 35 *g* chlorsaures Kali nur 29,8 *mg* freies Chlor und nicht 74,9 *mg* Chlor, wie Pettenkofer und Voit aus dem erhaltenen Chlorsilber gefunden haben, liefern, wenn gleiches Material verwendet worden ist.

Zur Bestimmung der Titansäure neben Eisen.

Von

Eugen Wiegand.

Den mehrfachen gemeinsamen chemischen Eigenschaften der Titansäure und des Eisenoxydes ist es wohl zuzuschreiben, dass die erstere so häufig neben dem letzteren übersehen wird, besonders, wenn sie im Verhältniss zum Eisen in kleineren Quantitäten auftritt. Wie der Nachweis der Titansäure neben Eisen in vielen Fällen ein schwieriger werden kann, denn die Reduction der Titansäure durch nascirenden Wasserstoff zu blauem Titanoxyd ist durchaus keine sehr empfindliche Reaction, so ist auch die quantitative Bestimmung derselben, bei gleichzeitigem Auftreten von Eisen, noch nicht zu einem wünschenswerthen Grade der Vollkommenheit gebracht worden. Die Methoden, die bis jetzt in Vorschlag gebracht worden sind und zum Theil auch angewandt werden, haben alle entweder den Nachtheil, dass durch sie die erforderliche Genauigkeit gar nicht erlangt wird, oder dass sie nur

mit grossem Zeitaufwand und unter ganz bestimmten Bedingungen günstige Resultate liefern. Pisani*) hat nun ein Verfahren angegeben, nach welchem er die Titansäure neben Eisenoxyd bequem und genau bestimmen zu können glaubt. Seine Methode gründet er auf die Reduction der Titansäure ($Ti O_2$) durch Zink in saurer Lösung zu Titanoxyd ($Ti_2 O_3$) und Wiederoxydation des letzteren durch Chamäleon; bei Gegenwart von Eisen wird das gebildete Titanoxyd vor dem Eisenoxydul oxydirt. Pisani reducirt die Lösung, fügt übermangansaures Kali so lange hinzu, bis die violette Farbe verschwunden ist und ein der Lösung entnommener Tropfen mit Rhodankalium sich eben röthet; aus der verbrauchten Menge des übermangansauren Kalis ergibt sich die entsprechende Quantität des vorhandenen Titanoxydes. Führt man nun mit dem Zusatz der Chamäleonlösung bis zur bleibenden Röthung der Flüssigkeit fort, so erhält man die in derselben vorhandene Menge Eisenoxydul. — Zahlenbelege hat Pisani nicht mitgetheilt. — Bei Beurtheilung dieser Methode wirft sich aber die gewiss berechtigte Frage auf, ob die Titansäure auch vollständig zu Titanoxyd reducirt werde**) oder das Endproduct der Reduction wenigstens ein constantes sei, und ob auch wirklich alles vorhandene Titanoxyd bei der Wiederoxydation vor dem Eisenoxydul oxydirt werde. Die Beantwortung dieser Frage ist zum Gegenstande folgender Untersuchung gemacht.

Zuerst wurden Versuche mit reiner Titansäure angestellt. Dieselbe wurde, vollkommen eisenfrei, aus dem Rutil nach dem bekannten Verfahren von Wöhler***) dargestellt; man erhält hierbei reines Titanfluorkalium, das mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und darauf mit Wasser verdünnt wurde. Diese Lösung, neben schwefelsaurer Titansäure schwefelsaures Kali enthaltend, wurde zu den Versuchen benutzt. Zu jedem Titrirversuch wurden bestimmte Mengen der Lösung abgehoben; der Gehalt derselben an Titansäure wurde durch Fällen der letzteren mit Ammoniak bestimmt. Pisani und Rammelsberg nahmen zwar die Reduction der Titansäure in salzsaurer Lösung vor;

---

*) Compt. rend. **59**, 289 (1864); diese Zeitschrift **4**, 419 (1865).

) Rammelsberg hat bei seinen Versuchen zwar nie eine dem Titanoxyd entsprechende Menge Chamäleon zur Wiederoxydation verbraucht, sondern immer etwas weniger; er führt diesen Umstand aber auf eine Oxydation durch Luftzutritt während des Titrirens zurück (diese Zeitschrift **13, 453 [1874]).

***) Ann. Chem. Pharm. **74**, 212 (1850).

hierbei ist aber der Umstand zu beachten, dass bei der Wiederoxydation durch übermangansaures Kali bei Gegenwart von Salzsäure in Folge einer secundären Reaction sich Chlor entwickelt. Da in Folge dieser Chlorentwicklung das Ergebniss leicht ein fehlerhaftes werden kann; so wurde die schwefelsaure Lösung beibehalten. Der Einwand Pisani's, dass in schwefelsaurer Lösung gegen Ende der Reduction leicht Titansäure ausgeschieden werden könnte, lässt sich durch die Beobachtung widerlegen, dass eine gleich anfangs im Ueberschuss hinzugefügte Menge Schwefelsäure diese Fällung der Titansäure verhindert.

Die angestellten Versuche ergaben Folgendes:

Nummern der Versuche.	Zum Versuch genommene Mengen TiO_2 in Grammen.	Zur Oxydation verbrauchter Sauerstoff in Grammen.	Die dem verbrauchten Sauerstoff entsprechend gefundene TiO_2 in Grammen.	Die gefundene TiO_2 in Procenten.
1.	0,1297	0,0123321	0,12639	97,44
2.	0,1297	0,0124542	0,1276	98,41
3.	0,1297	0,0123443	0,1265	97,51
4.	0,1297	0,01207	0,1237	95,37
5.	0,1297	0,0124231	0,1275	98,31
6.	0,2594	0,0248159	0,2543	98,03
7.	0,1297	0,0123114	0,1239	95,52
8.	0,1297	0,0119855	0,1227	94,60
9.	0,1297	0,0123336	0,1264	97,45
10.	0,1297	0,0123816	0,1239	95,52
11.	0,1333	0,0123662	0,1267	95,04
12.	0,1333	0,0125669	0,1287	96,54
13.	0,0666	0,0062196	0,0637	95,63
14.	0,1333	0,0127312	0,1290	96,77
15.	0,1333	0,0128543	0,1317	98,80
16.	0,1333	0,0127537	0,1307	98,05
17.	0,1333	0,0124923	0,1280	95,30
18.	0,1333	0,0126612	0,1298	97,37
19.	0,1142	0,01110102	0,1135	99,38
20.	0,1142	0,0107564	0,1102	96,49
21.	0,1142	0,01094049	0,1126	98,60
22.	0,1142	0,01062702	0,1089	95,36
23.	0,1142	0,0108863	0,1115	97,63
			Durchschnitt	**97,07** %

Da in der auf oben genannte Weise dargestellten Versuchslösung neben der Titansäure sich auch noch schwefelsaures Kali befand, so war die Möglichkeit vorhanden, dass bei dem Fällen durch Ammoniak die Titansäure etwas schwefelsaures Kali mitgerissen haben könnte, wodurch natürlich die Bestimmung des Titansäuregehaltes der Lösung zu hohe Werthe ergeben hätte. Die aus dieser Lösung durch Ammoniak gefällte Titansäure wurde daher auf einen etwaigen Kaligehalt geprüft, wobei denn auch Spuren desselben nachgewiesen werden konnten. Trotzdem nun anzunehmen war, dass diese geringe Beimengung keinen wesentlichen Einfluss auf die Gewichtsbestimmung der Titansäure ausgeübt habe, so wurde doch ein anderer Weg eingeschlagen, um eine Titansäurelösung von bestimmtem Gehalt zu bereiten: Aus der Lösung, die schwefelsaures Kali neben schwefelsaurer Titansäure enthielt, wurde letztere durch Ammoniak gefällt, ausgewaschen, in Flusssäure gelöst, die letztere durch Schwefelsäure vertrieben und darauf aus dieser Lösung die Titansäure noch einmal durch Ammoniak gefällt. Von dieser jetzt vollkommen kalifreien Titansäure wurde eine gewogene Menge, nach vorhergegangenem Glühen, in Flusssäure gelöst; diese Lösung wurde zum Entfernen der Flusssäure mit Schwefelsäure erhitzt und darauf auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Zu den Versuchen No. 11 bis No. 23 wurde eine solche Lösung benutzt.

Bei der Reduction der Titansäure fand folgende Farbenveränderung statt: rothbraun, rothviolett, blauviolett. Die Färbung der Flüssigkeit zeigte sich gleich beim Beginn der Reduction. Nach dem Auftreten der rein blauvioletten Farbe wurde keine Farbenveränderung mehr wahrgenommen trotz der noch weiter fortgesetzten Reduction. Die Reduction und Wiederoxydation wurde in einem kleinen Kolben vorgenommen. Um die Flüssigkeit während der Reduction vor dem Einfluss der Luft zu schützen, verschloss Pisani den Kolben mit einem Kork, durch den ein fein ausgezogenes Glasrohr gesteckt war. Bei den vorliegenden Versuchen wurde diese Art des Verschlusses nicht benutzt, weil während der Reduction, besonders beim Erwärmen, durch die auftretenden Dämpfe Extractivstoffe vom Kork leicht in die Flüssigkeit gelangen könnten, die das Resultat beeinträchtigen. Der Kolben wurde daher mit einem Glasstöpsel verschlossen, in den seitlich eine feine Rinne zum Entweichen des Wasserstoffes eingefeilt worden war. Um die Entwicklung des Wasserstoffes zu verstärken, wurde das Zink mit einem Platindraht umwickelt, was auch zugleich den Vortheil ge-

währte, bis zum Ende der Reduction eine starke Wasserstoffentwicklung unterhalten zu können, da man nicht bis zum vollständigen Lösen des Zinkes zu warten brauchte, sondern dasselbe vermittelst des Platindrahtes herausgezogen werden konnte, wobei es mit luftfreiem Wasser abgespült wurde.

Was nun das Resultat dieser Versuchsreihe anbetrifft, so ist es wohl ein wenig befriedigendes zu nennen. Ein Blick auf die Tabelle belehrt in der That sofort, dass diese Methode zur Bestimmung der Titansäure kaum zu gebrauchen ist; denn abgesehen davon, dass der wahre Gehalt der Titansäure in keinem Falle erreicht worden ist, für welchen Uebelstand man eine entsprechende Correction hätte anbringen können, zeigen die einzelnen Versuche doch sehr weit auseinandergehende Unterschiede in den Resultaten. Schliesst man auch die Versuche No. 8 und No. 19 als möglicherweise fehlerhafte aus, so liegen die Grenzen der übrigen Versuche doch noch um ungefähr 3,7 Procent auseinander, ein Resultat, das nicht einmal geringe Ansprüche auf die Genauigkeit einer Bestimmung befriedigen kann. — Was die Concentration anbetrifft, so übt diese keinen wesentlichen Einfluss auf das Resultat aus; denn sowohl möglichst concentrirte Lösungen, als auch stark verdünnte zeigten unter einander starke Abweichungen. Ueber die Dauer der Reduction lässt sich nur so viel sagen, dass letztere bis zum Auftreten der blauvioletten Farbe fortgesetzt werden muss; eine weiter fortgeführte Reduction scheint nicht erforderlich zu sein, denn Versuche, die unter möglichst gleichen Verhältnissen angestellt wurden, ergaben, dass mit dem Fortsetzen des Reducirens durchaus nicht nothwendigerweise eine weitere Reduction der Titansäure verbunden war. Die Wärme beschleunigt nur die Reduction, scheint sonst weiter keine Einwirkung auszuüben. Bei den Versuchen No. 1, 2, 3, 4, 5 wurde kalt reducirt, bei No. 6, 7, 8, 9, 10 wurde in der Wärme reducirt, aber erst nach dem Erkalten oxydirt. Bei den Versuchen No. 11 bis No. 18 wurde unter Erwärmung reducirt und auch warm oxydirt; bei No. 20 und 21 kalt reducirt. Bei No. 22 und 23 wurde warm reducirt und warm oxydirt. — Zu der zu reducirenden Flüssigkeit wurde gleich anfangs ein Säureüberschuss hinzugefügt, jedoch wurde hierbei in jeder Versuchsreihe immer ein bestimmtes Verhältniss der Säure zur Lösung einzuhalten gesucht: Bei den Versuchen No. 1 bis No. 10 wurde am wenigsten Säure angewandt, in den Versuchen No. 11 bis No. 18 wurde sehr viel derselben zur Flüssigkeit hinzugefügt; Versuche No. 19

bis No. 23 hatten Mittelconcentration. — Die Luft wurde während des Titrirens fast gänzlich von der Flüssigkeit abgehalten; musste mit dem Titriren bis zum Erkalten der reducirten Lösung gewartet werden, so wurde in den Hals des Kolbens ein Rohr gebracht, durch welches ein permanenter Kohlensäurestrom geleitet wurde; hierdurch wurde das Hinzutreten von Luft vollkommen verhindert.

Aus dem Vorhergehenden ist also nur soviel ersichtlich, dass ein constantes Reductionsproduct der Titansäure nicht erlangt werden kann. Marignac*) hat zwar schon bei seinen Reductionsversuchen der Titansäure neben Niobsäure stark differirende Resultate erhalten, aus diesen Versuchen aber einen Schluss auf die Reductionsverhältnisse der Titansäure überhaupt zu ziehen, wär nicht gut möglich, da er mit Rücksicht auf die Niobsäure nur bei sehr schwacher Säureconcentration reduciren konnte.

Das wenig befriedigende Resultat obiger Untersuchungen machte das Gelingen einer quantitativen Bestimmung der Titansäure neben Eisen auf titrimetrischem Wege stark zweifelhaft, welcher Zweifel durch nachfolgende Versuche auch vollkommen gerechtfertigt wurde:

Nummern der Versuche.	Zu den Versuchen genommene Mengen TiO_2 in Grammen.	Zu den Versuchen genommene Mengen Fe_2O_3 in Grammen.	Die gefundene TiO_2 in Grammen.	Das gefundene Fe_2O_3 in Grammen.
1.	0,1347	0,02198	0,1291	0,02647
2.	0,1347	0,02198	0,1321	0,0244
3.	0,1347	0,02198	0,13201	0,02461
4.	0,1347	0,02198	0,12874	0,02667
5.	0,1347	0,02198	0,13048	0,02582
6.	0,1347	0,02198	0,12901	0,02765
7.	0,1347	0,02198	0,12881	0,02667
8.	0,06735	0,04396	0,05744	0,05362
9.	0,06735	0,04396	0,05581	0,05537
10.	0,1347	0,01099	0,13012	0,01546
11.	0,1347	0,01099	0,1351	0,01512

*) Archiv. des scienc. de la biblioth. univers. Août 1867; diese Zeitschrift **7**, 111 (1868).

Diese Resultate zeigen eine starke Differenz unter einander, sowie auch vom wirklichen Werthe der vorhandenen Titansäure und des Eisenoxydes. Die constant höher ausgefallenen Bestimmungen des Eisens beweisen eine Oxydation desselben vor Beendigung der Oxydation des Titansesquioxydes, was wiederum darauf hindeutet, dass Titansesquioxyd und Eisenoxyd neben einander in Lösung existiren können.

Fasst man nun das Ergebniss dieser hier angestellten Untersuchungen zusammen, so zeigt es sich, dass das von Pisani angegebene Verfahren wenig zutrauenerweckend ist, und dass man sich wohl bis auf Weiteres mit den jetzt angewandten Methoden wird begnügen müssen.

Ueber den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung des Arsens, Schwefels und Phosphors, sowie einiger in geringer Menge im gediegenen Kupfer des Handels vorkommenden Metalle.

Von

Dr. Julius Löwe.

Als Grund der geringen Geschmeidigkeit, welche manche aus verschiedenen Werken stammende Sorten Kupfer des Handels bei der Verarbeitung zu Blech u. dgl. zeigen, wird zumeist die Anwesenheit geringer Mengen von Arsen, Schwefel. Phosphor oder die Gegenwart einiger Metalle wie: Antimon, Wismuth, Zink, Zinn u. dgl. angegeben. Bis zu welcher Gewichtsmenge genannte Körper ihren schädlichen Einfluss auf das Kupfer in angeführter Richtung äussern, dieses allerdings ist bis jetzt meist noch eine offene Frage. Die grösste hier auftretende Menge von Arsen z. B., welche ich im Laufe der Zeit bei mehreren Hundert ausgeführten Analysen vieler aus den verschiedensten Gegenden stammenden Kupfersorten gefunden, betrug höchstens gegen 1 %, in den allermeisten Fällen hingegen war dieselbe viel geringer und bewegte sich zwischen 0,3—0,5 % oder betrug auch nur 0,04—0,07 % und selbst weniger. Dabei kam es vor, dass manche Proben mit höherem Arsengehalte sich in der Fabrik leichter bearbeiten liessen, als solche mit geringerem und manche Widersprüche mehr. Ferner ist es bekannt, dass ein Gehalt an Kupferoxydul die Eigenschaften des Kupfers für

die Bearbeitung nicht minder beeinflusst, obschon die Gegenwart von Kupferoxydul hier noch am wenigsten bedenklich ist, da durch eine Umschmelzung des Metalles unter geeignetem Reductionsmittel sich der Nachtheil leicht heben lässt.

In wie weit ein molecularer Zustand des Kupfers, durch schnelleres oder langsameres Erkalten desselben nach dem Umschmelzen bei möglichstem Luftabschluss herbeigeführt, der Sprödigkeit desselben entgegenwirkt und dessen Bearbeitung dann, wie bei manchen anderen Metallen, erleichtert, ist durch weitere Prüfungen noch festzustellen. So ist es ja längst bekannt, dass ein Kupfer mit Blasenräumen, welches sonst frei von Arsen u. dgl. ist, sich schwieriger strecken lässt, als ein solches ohne jene. Das galvanisch ausgefällte Kupfer muss wohl als das reinste Metall betrachtet werden und dennoch äussert oft auch dieses bei der Streckung nachtheilige Eigenschaften, sobald bei seiner Umschmelzung nicht die nöthige Vorsicht, wie Abhaltung der Luft, richtige Erkaltung u. dgl. stattgefunden hat. Ein Gehalt an metallischem Silber oder Blei macht das Kupfer hingegen geschmeidiger und muss auch von einem Zuschlag von Silber, wegen dessen Preises, abgesehen werden, so kommt doch ein solcher von Blei in manchen Walzwerken zur Anwendung.

Da die Mengen oben genannter, das Kupfer des Handels verunreinigender oder diesem ohne Einfluss auf seine Eigenschaften nur beigemengter Körper meist nur gering sind, so bedarf man zur qualitativen und vorzugsweise zur quantitativen Analyse solcher Kupferproben schon grösserer Gewichtsmengen von Metall, um einen sicheren quantitativen Nachweis derselben zu führen. Nicht weniger als 15—18 *g* müssen dabei schon zur Verwendung und Auflösung kommen und wird dadurch auch die Zeit der Ausführung erheblich verzögert, so kann man durch die nachfolgend angegebene combinirte Methode diesem Nachtheil einigermaassen wieder beikommen.

Man löst die Kupferproben von angeführtem Gewichte in der Wärme in einem schwachen Ueberschusse von reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Bleibt nach dieser Operation ein unlöslicher Rückstand, (Gold, Antimonoxyd, Zinnoxyd, Kieselsäure etc.) *), so filtrirt man die Lösung

*) Bei Gegenwart von Schwefel (oder einer Sauerstoffverbindung desselben) nebst Blei in dem Kupfer wird ein Theil des in Salpetersäure unlöslichen Niederschlages aus schwefelsaurem Blei bestehen. Beträgt die Gewichtsmenge des anwesenden Bleis

ab, sammelt den Rückstand unter guter Waschung mit heissem Wasser auf einem Filter und untersucht denselben qualitativ oder quantitativ nach bekannten Methoden. Zu der abfiltrirten salpetersauren Lösung setzt man unter Umrühren 2—3 Tropfen reine Salzsäure und lässt darauf 36—48 Stunden an einem warmen Orte stehen. Bei Gegenwart von Silber scheidet sich dieses als Chlorsilber aus; sehr geringe Mengen genannten Metalls erzeugen oft erst nach einiger Zeit eine leichte Trübung (Schleier) und bedarf es deshalb eines längeren Stehens der Flüssigkeit in der Wärme, um die völlige Abscheidung des Chlorsilbers und dadurch die Klärung der Lösung zu bewirken. Nach erfolgter Ablagerung des Niederschlages und Hellung der Flüssigkeit sammelt man mittelst Filtration die meist nur geringen Mengen von Chlorsilber auf einem bei 120° C. getrockneten und gewogenen kleinen Filter, wascht nach dem beendeten Ablaufen der Lösung mit heissem destillirtem Wasser gut aus, trocknet das Filter erst durch Auflegen auf Fliesspapier, dann bei 120° C. und wägt. Die Gewichtszunahme des Filters ergibt die kleine Menge von Chlorsilber, aus welchem das metallische Silber zu berechnen ist. Die im Kupfer des Handels anwesenden Mengen von Silber sind, wie angeführt, meist so gering, dass man von einer anderen Behandlung des Niederschlages, wie z. B. Schmelzung desselben etc. absehen muss und die Bestimmung des Silbers als Chlorsilber allein aus der Ermittelung der Gewichtszunahme des Filters im vorliegenden Falle als zulässig erscheint. In den meisten Fällen wird auch diese Bestimmung nur einen Anspruch auf Genauigkeit machen können, wenn man nicht weniger als 18 *g* Metall der Kupferprobe in Lösung brachte. Das vom Chlorsilber getrennte kupferhaltige Filtrat wird darauf mit 2—3 Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Baryum (1 Theil Salz auf 10—12 Theile Wasser) versetzt, gut umgerührt und

---

das $6^1/_2$—7 fache und mehr wie die des Schwefels, so findet sich hier der ganze Schwefelgehalt in Form von schwefelsaurem Blei. Trocknet man den gut ausgewaschenen Niederschlag nebst Filter bei 120° C. und wägt, wascht ihn darauf mit einer reinen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium und dann mit Wasser gut aus, trocknet wieder bei 120° C. und wägt, so gibt der Gewichtsverlust die Menge des in Lösung gegangenen schwefelsauren Bleis an, aus welchem sich einerseits das hier anwesende Blei wie andererseits der in dem Kupfer enthaltene Schwefel oder dessen Sauerstoffverbindung berechnen lassen, d. h. man findet den ganzen Schwefelgehalt des Kupfers hier beim Blei. Das Blei lässt sich auch in der unterschwefligsauren Natriumlösung bestimmen (siehe unten) während der in der Salpetersäure unlösliche Rückstand unbeschadet weiter zu prüfen ist.

bei einer Temperatur von 60—70° C. längere Zeit der Ruhe überlassen. Nach dem Absetzen des entstandenen, meist schwachen Niederschlages und nach der Klärung der sauren Lösung schreitet man erst zur Filtration, sammelt das Präcipitat auf einem kleinen guten Filter von bekanntem Aschengehalte, wäscht gut mit heissem Wasser aus, trocknet darauf das Filter, verbrennt dasselbe im gewogenen Platintiegel unter späterem Zusatz einiger Krystalle von salpetersaurem Ammonium etc. und ermittelt das Gewicht des schwefelsauren Baryums, aus welchem die Berechnung das Weitere über die vorhandene Schwefelmenge in Procenten ergibt.*) Das kupferhaltige, vom schwefelsauren Baryum getrennte Filtrat bringt man in eine geräumige Porzellanschale und dampft den Inhalt derselben unter Zusatz eines mässigen Ueberschusses von reiner concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne ab, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Der trockene Rückstand von schwefelsaurem Kupfer wird in heissem Wasser aufgenommen, wobei ein Bleigehalt des Kupfers als schwefelsaures Blei mit etwas schwefelsaurem Baryum ungelöst bleibt. Dieser unlösliche Rückstand wird durch Filtration auf einem bei 100° C. getrockneten und darauf gewogenen Filter gesammelt, gut ausgewaschen, bei 100° C. wieder getrocknet und gewogen. Den Inhalt des Filters behandelt man darauf mit einer reinen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium in der Kälte (1 Theil Salz gelöst in 8—10 Theilen Wasser) mehrmals, wäscht ihn zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet das Filter bei 100° C. und wägt darauf dasselbe. Der Gewichtsverlust oder die Differenz nach Abzug der zweiten Wägung von der ersteren ergibt die Menge des schwefelsauren Bleis, welches in Folge der Behandlung mit unterschwefligsaurem Natrium in Lösung ging und aus welchem sich die Menge des metallischen Bleis berechnen lässt, da in 100 Theilen schwefelsaurem Blei 68,32 Theile metallischen Bleis enthalten sind. Zieht man dieser indirecten Bestimmung des Bleis hier die directe vor, so ist auch dafür der Weg durch diese Trennung ge-

*) Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Blei (6½—7fach) wird mit salpetersaurem Baryum keine Reaction hier entstehen und fällt für diesen Fall die Bestimmung mit salpetersaurem Baryum aus (siehe die Anmerkung auf p. 517 u. 518). Findet sich überhaupt in dem beim Auflösen des Kupfers bleibenden Rückstand kein schwefelsaures Blei, während das Kupfer doch bleihaltig ist, so ist der Schwefelgehalt des Kupfers = 0. Eine Prüfung des in Salpetersäure unlöslichen Rückstandes mit unterschwefligsaurem Natrium ist vor Fortsetzung der Analyse anzurathen.

geben, denn man darf nur das die Lösung des Bleisulfats in unterschwefligsaurem Natrium enthaltende Filtrat mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium etc. behandeln, um das Blei in Form von Schwefelblei auszufällen. Nach dem Auswaschen dieses Niederschlages kann man denselben leicht nach bekannter Methode in schwefelsaures Blei überführen und dessen Menge direct bestimmen.

Die von Blei- und Baryum-Sulfat abfiltrirte Lösung von schwefelsaurem Kupfer versetzt man in einem Becherglase mit einem Ueberschusse von kaustischem Ammon und lässt die ammoniakalische Lösung, mit einer Glasplatte bedeckt, mehrere Stunden stehen. Bei Gegenwart von Eisen, Wismuth und Mangan scheiden sich diese als Oxyde aus.*) Der Niederschlag wird nach einiger Zeit auf einem Filter gesammelt, erst mit ammoniakhaltigem Wasser, dann mit reinem gut ausgewaschen und darauf die Trennung der einzelnen gefällten Metalle nach bekannten analytischen Methoden vollzogen.**) Die von dieser Präcipitation getrennte, klare ammoniakalische Kupferlösung versetzt man mit mehreren Tropfen einer regelrecht bereiteten Lösung von schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia und lässt die Flüssigkeit wohl bedeckt 36 bis 48 Stunden stehen. Bei Gegenwart von Arsen im Kupfer scheidet sich das Arsen oder der Rest desselben nach Ablauf genannter Zeit völlig als arsensaure Ammon-Magnesia aus. Der Niederschlag wird darauf durch Filtration auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser gut ausgewaschen u. s. w. und nach bekanntem Verfahren die Menge des Arsens in demselben ermittelt.

Zur Bestimmung des Arsens im Kupfer des Handels wird häufig die Trennung desselben von Kupfer mit einer überschüssigen Lösung von Schwefelkalium in Vorschlag gebracht. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachtheil, dass man bei Verwendung von 15—18 *g* und mehr der Kupferprobe zur Ermittelung des Arsens einen erheblichen Niederschlag von Schwefelkupfer erhält, welcher das sorgfältige Auswaschen sehr erschwert, eine bedeutende Menge von Waschwasser verursacht und nicht die Sicherheit gewährt, dass nicht von der grossen Menge von Schwefel-

*) Man kann die durch Ammon ausgeschiedenen Oxyde, um sie völlig kupferfrei zu machen, nochmals lösen und darauf wieder mit Ammon fällen. Das Filtrat fügt man in diesem Falle der ersten Lösung zu.

**) Wismuth und Mangan kommen in besseren Kupfersorten selten vor, Eisen nur in geringem Procentgehalte. Immerhin ist bei ihrer Anwesenheit und folgenden Trennung auf einen Mitgehalt von Arsen oder Phosphorsäure Bedacht zu nehmen.

kupfer kleinere Mengen von Schwefelarsen zurückgehalten werden und diese sich so der Bestimmung entziehen. Deshalb erscheint mir die hier angegebene Methode zur Bestimmung des Arsens als arsensaure Ammon-Magnesia einfacher wie genauer und ergaben auch die Prüfungen nach dieser, bei ein und derselben Kupferprobe, den Arsengehalt stets etwas höher als nach der Methode der Trennung mit Schwefelkalium. Zeigt hingegen die in Angriff genommene Kupferprobe einen Gehalt an Phosphor, so wird der Arsengehalt zu hoch ausfallen, weil sich dem Niederschlage von arsensaurer Ammon-Magnesia dann ein solcher von phosphorsaurer Ammon-Magnesia beimischt, allein die genaue Trennung beider in solcher Form bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Man löst zu diesem Zwecke den frisch gefällten, ausgewaschenen Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia in reiner heisser Salzsäure und spült das Filter erst mit heissem salzsäurehaltigem, zuletzt mit heissem destillirtem Wasser gut aus. Die sauere Lösung wird mit einem Ueberschusse von schwefliger Säure versetzt und einige Zeit damit in Berührung gelassen. Darauf erhitzt man so lange, bis alle schweflige Säure verjagt ist und fällt das Arsen, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die sauere Lösung, als Schwefelarsen. Nach der Filtration lässt sich dieses auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter sammeln und aus seiner Gewichtsmenge der Procentgehalt des Arsens berechnen, oder man ermittelt denselben durch Ueberführung des Schwefelarsens in eine andere Form oder nach einer anderen Methode. Den Phosphorgehalt bestimmt man hingegen in dem Filtrate vom Schwefelarsen quantitativ als phosphorsaure Ammon-Magnesia u. dgl. wie üblich.

Zur Bestimmung des Procentgehaltes des Kupfers kann man eine kleine frische Probe des Metalls in Lösung bringen, allein Nichts steht im Wege auch diesen hier in der einen Lösung festzustellen, sobald man nur das von der arsensauren Ammon-Magnesia getrennte ammoniakalische Filtrat auf eine bestimmte Anzahl von Cubikcentimetern bringt und einige Cubikcentimeter desselben für diese Bestimmung verwendet. Man säuert dieselben durch Salzsäure an und fällt das Kupfer in der Wärme durch Schwefelwasserstoffgas. Aus dem ausgesüssten Schwefelkupfer lässt sich dann leicht das Kupfer durch Oxydation mittelst Salpetersäure für die eine oder andere Methode der Bestimmung in Lösung bringen.

Vermuthet man die Gegenwart von Zink oder Nickel und Kobalt im Kupfer und wünscht deren Bestimmung, so verwendet man zu deren

Ermittelung den ganzen Rest der ammoniakalischen Kupferlösung in Cubikcentimetern, säuert denselben mit Salzsäure an und fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer und zwar, zur besseren Dichtung des letzteren, in der Wärme, wäscht den Niederschlag mehrmals durch Decantation ab und süsst ihn zuletzt auf dem Filter aus. Die vereinigten Filtrate engt man im Wasserbade bis zu einem Drittel ein und fällt das Zink, Nickel und Kobalt durch Zusatz von Ammon und einigen Tropfen Schwefelammonium als Schwefelmetalle. Ein grösserer Ueberschuss von Ammoniak und namentlich von Schwefel-Ammonium, wenn das letztere gelb und nicht frisch bereitet ist, muss dabei vermieden werden, da sich sonst kleine Mengen von Nickel als Schwefelnickel lösen. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, erst mit Wasser, welchem nur wenige Tropfen Schwefelammonium zugefügt sind und zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen. Ist der Schwefelniederschlag rein weiss, so ist nur Zink zugegen. Man löst dann denselben in der Wärme in Salzsäure und fällt das Zink aus der Lösung als kohlensaures Zink in der Siedhitze u. s. w. Zeigt das Präcipitat hingegen eine graue oder gar schwärzliche Färbung, so ist Nickel oder Kobalt oder sind beide zusammen vorhanden. Man trennt in diesem Falle das Zink von Nickel und Kobalt, sowie Nickel und Kobalt unter sich nach bekannten analytischen Methoden. Da man die Mengen der Cubikcentimeter für die Kupferbestimmung kennt, sowie das Volum des für die Gewichtsermittelung des Zinks, Nickels und Kobaltes verwendeten Restes, und da ausserdem das Gewicht des in Lösung gebrachten Metalls notirt ist, so sind hier die nöthigen Daten zur Berechnung auf Procente gegeben.

Lassen sich auch die fremden Metalle, welche das Kupfer des Handels begleiten, bei grösseren in Angriff genommenen Quantitäten des Metalls mit aller Zuverlässigkeit dem Gewichte nach durch die Analyse feststellen, so ist diese Sicherheit der Bestimmung in weit geringerem Grade vorhanden bei Ermittelung des Kupferoxydulgehaltes im Kupfer. Die Schmelzung einer grösseren Anzahl von Grammen des Metalles unter einer Atmosphäre von Wasserstoffgas bietet des hohen Schmelzpunktes des Metalls wegen erhebliche Schwierigkeiten und lässt dieses höchst mühsame Verfahren nicht einmal den sicheren Schluss zu, dass der Sauerstoff des hiernach gefundenen Wassers einzig und allein vom Kupferoxydul herstammt, da auch einzelne im Kupfer des Handels in geringer Menge vorkommenden Metalle in Oxydform in demselben auf-

treten und durch erwähnte Methode bei hoher Temperatur, in gleicher Art wie das Kupferoxydul, unter Wasserbildung reducirt werden können. Das Verfahren die Menge des Kupferoxyduls im Kupfer durch eine Lösung von salpetersaurem Silber festzustellen, ist noch weit trügerischer als die Reduction unter Wasserstoffgas und liefert nicht einmal bei ein und derselben Probe des Metalls übereinstimmende Resultate. Man wird sich deshalb der Wahrheit mehr anschliessen, wenn man den, nach dem Verfahren der Reduction mittelst Wasserstoffgases, aus dem Wasser berechneten Sauerstoff nicht gebunden an Kupfer als Kupferoxydul auswirft, sondern denselben als Sauerstoff bei Zusammenstellung der nach der Analyse gefundenen Bestandtheile so lange anführt, bis zuverlässigere Methoden zur Bestimmung des Kupferoxyduls im Kupfer gefunden werden.

Frankfurt a. M., April 1882.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure.

Von

Dr. **Kratschmer** und Dr. **Sztankovánszky**.

Comptes rendus enthalten in Tom. XCIII No. 12 p. 495 eine kurze Notiz von Perrot, welche die Bestimmung der Phosphate des Calciums und Magnesiums nach maassanalytischem Verfahren mittelst einer Lösung von Silbernitrat zum Gegenstande hat.*)

Wir haben uns mit der maassanalytischen Bestimmbarkeit der Phosphorsäure durch Silbernitrat sowohl bei den Alkali-, als alkalischen Erdphosphaten beschäftigt und können auf Grund unserer Versuchsergebnisse die in jener Notiz enthaltenen Angaben theils bestätigen, theils berichtigen, insbesondere aber das ganze Verfahren durch Belege genauer erläutern und begründen, als es daselbst geschehen ist. Der citronengelbe Niederschlag, welcher entsteht, wenn die Alkalisalze der Orthophosphorsäure mit Silbernitrat zusammentreffen, ist dreibasisch

*) Vergl. auch Abtheilung II des Berichtes in diesem Hefte.

phosphorsaures Silber — $Ag_3 PO_4$ — ein in Wasser unlösliches, in Salpetersäure und Ammon leicht lösliches Salz.

Nur in dem Falle, wenn dreibasische Alkaliphosphate mit überschüssigem Silbernitrat versetzt werden, kann das entstandene Gemisch resp. das vom Niederschlage befreite Filtrat neutral reagiren, wohingegen Mono- und Dialkaliphosphate nach der Fällung mit überschüssigem Silbernitrat immer ein saures Filtrat liefern müssen.

Es wird daher nur in ersterem Falle alle Phosphorsäure als $Ag_3 PO_4$ ausgefällt, im letzteren muss stets ein Theil derselben in der sauren Flüssigkeit gelöst zurückbleiben. Von dieser Thatsache kann man sich durch die Reaction mit molybdänsaurem Ammon leicht überzeugen.

Wenn man aber das sauer reagirende Filtrat, welches von dem beim Zusammentreffen von Mono- oder Dialkaliphosphaten mit Silbernitrat entstehenden Niederschlage getrennt wurde, vorsichtig mit Ammon versetzt, so entsteht neuerdings eine gelbe Fällung, welche sich nach dem Aufkochen rasch zu Boden senkt, und hat man so das Gemisch genau neutralisirt, so gibt das Filtrat auch mit molybdänsaurem Ammon nicht mehr die Phosphorsäurereaction.

Die Lösungen der Phosphate der alkalischen Erden in Salpetersäure verhalten sich ähnlich: Wird nach Zusatz überschüssiger Silbernitratlösung genau mit Ammon — bei wiederholtem Aufkochen und kurzem Absitzenlassen — neutralisirt, so ist das Filtrat frei von Phosphorsäure.

Bei Lösungen der Phosphate der alkalischen Erden in Essigsäure ist nach demselben Vorgange schon alle Phosphorsäure ausgefällt, wenn auch das Gemisch resp. Filtrat noch schwach sauer reagirt.

Löst man den so erhaltenen, sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure und entfernt daraus das Silber, so bleibt das Filtrat nach Zusatz von überschüssigem Ammon vollkommen klar, wenn die verwendeten Reagentien frei von Eisen und Thonerde waren; war dies nicht der Fall, so entsteht eine nach Maassgabe dieser Beimengungen verschieden starke Trübung.

Nach dem Ergebnisse dieser qualitativen Vorproben ist eine vollständige Trennung der Phosphorsäure von Alkalien und alkalischen Erden durch Bindung an Silber möglich, und wenn das hierbei entstehende Silbersalz stets nur aus $Ag_3 PO_4$ besteht, so sind damit die

Grundlagen einer bei der bekannten genauen maassanalytischen Bestimmbarkeit des Silbers ebenso genauen Ermittelung der Phosphorsäure für diese Fälle gegeben. Ueber die Richtigkeit dieser Voraussetzung mussten quantitative Untersuchungen entscheiden.

Es wurde mit Hülfe reinen, zum feinsten Pulver zerriebenen und schwach geglühten Steinsalzes eine Lösung von Silbernitrat hergestellt, von welcher 1 *cc* genau 0,001 *g* $P_2 \Theta_5$ entsprach. Für die Rücktitrirung des unverbrauchten Silbers sowohl nach der Volhard'schen als nach der Mohr'schen Methode wurden Lösungen von Rhodankalium und Chlornatrium bereitet, welche dieser Silberlösung genauestens gleich kamen. Zur Vergleichung mit der bekannten Uranprobe diente eine Lösung von essigsaurem Uran, von welcher nach zahlreichen auf gleichzeitige Gewichtsbestimmungen bezogenen Versuchen 1 *cc* 4,84 *mg* $P_2 \Theta_5$ bei genauer Einhaltung der für dieses Verfahren angegebenen Vorsichtsmaassregeln anzeigte. Nebstdem wurden stets Gewichtsbestimmungen der Phosphorsäure in der für die einzelnen Versuche später zu beschreibenden Weise vorgenommen.

Die bei diesen Versuchen verwendeten Messgefässe waren in vollkommene Uebereinstimmung gebracht.

Das Verfahren, welches bei allen Versuchen eingehalten wurde, war folgendes:

In einen Messkolben wurden die genau abgemessenen Mengen der Lösungen des phosphorsauren Salzes und des Silbernitrates — letzteres natürlich immer im Ueberschusse — eingetragen, erwärmt und wenn nöthig, mit verdünnter Ammonflüssigkeit aus einer Bürette bis zur neutralen Reaction versetzt, aufgekocht, absitzen und erkalten gelassen.

Erweist sich nun die über dem Niederschlage nahezu oder völlig klar stehende Flüssigkeit als neutral und erzeugt ein Tröpfchen der verdünnten Ammonlösung auch nicht mehr die Spur eines Wölkchens, so wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, der Kolben mit einem Kautschukpfropf geschlossen, sein Inhalt durch Umschwenken gut gemischt und filtrirt.

Aliquote Theile des Filtrates werden nun zu den Rücktitrirungen des darin noch enthaltenen Silbers nach den bekannten Methoden verwendet und das erhaltene Theilresultat auf den gesammten Kolbeninhalt berechnet. Ein Theil des Filtrates wurde immer mit molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure geprüft.

So wurden beispielsweise aus 40 *cc* einer Lösung von $Na_2 HP\Theta_4$ durch Fällung mit Magnesiamixtur nach Fresenius*)

$$0{,}118\,g\ P_2\,\Theta_7\,Mg_2 = 0{,}0754\,g\ P_2\,\Theta_5$$

erhalten.

40 *cc* derselben Natriumphosphatlösung wurden mit 100 *cc* der Silberlösung versetzt und nach genauem Neutralisiren zu 150 *cc* aufgefüllt. Von dem Filtrate wurden

a) 50 *cc* nach dem Volhard'schen Verfahren titrirt und bis zur Endreaction 8,5 *cc* Rhodankaliumlösung verbraucht; für den gesammten Kolbeninhalt daher $8{,}5 \times 3 = 25{,}5$ *cc*. Da jeder Cubikcentimeter der Silber- und Rhodankaliumlösung = 1 *mg* $P_2\,\Theta_5$, so ergibt sich als Resultat $100 - 25{,}5 = 74{,}5$ *mg* $P_2\,\Theta_5$.

b) 50 *cc* desselben Filtrates werden mit 9 *cc* Chlornatriumlösung (jeder Cubikcentimeter = 1 *mg* $P_2\,\Theta_5$) hierauf mit neutralem Kalichromat versetzt und mit der Silberlösung zurücktitrirt. Hierzu sind bis zur Endreaction erforderlich 0,7 *cc*; sonach zur Ausfällung des in den 50 *cc* des Filtrates noch enthaltenen Silbers $9 - 0{,}7 = 8{,}3$ *cc* Kochsalzlösung und $8{,}3 \times 3 = 24{,}9$ *cc* für den gesammten Kolbeninhalt, woraus sich die Phosphorsäure mit $100 - 24{,}9 = 75{,}1$ *mg* berechnet.

Bei den weiter folgenden Belegen können wir uns nun mit der einfachen Anführung der in den einzelnen Versuchen nach verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen begnügen.

---

*) Quantitative Analyse, 6. Aufl. Bd. I p. 403.

Das zum Versuche verwendete phosphorsaure Salz.	Gefundene Menge der Phosphorsäure in Grammen nach dem Ergebnisse der						
	Gewichts-Bestimmung			der maassanalytischen Bestimmung mittelst			
	absolut	berechnet auf		Uranlösung	Silbernitratlösung bei Zurücktitrirung nach		
		Maassprocente	Gewichtsprocente		Volhard	Mohr	Verhalten des Filtrates zu molybdänsaurem Ammon
Lösung von $Na_2 H P\Theta_4$ je 50 *cc* = 50,274 *g*	0,0950	0,1900	0,1888	0,0948	0,0949	0,0941	Keine Phosphorsäure-Reaction
Lösung von $Na_2 H P\Theta_4$ je 5 *cc* = 5,150 *g*	0,0876	1,752	1,704	0,0885	0,0870	0,0870	dto.
Lösung von $Na_2 H P\Theta_4$ je 5 *cc* = 5,183 *g*	0,0783	1,566	1,510	0,0798	0,0782	0,0780	dto.
Lösung von $Na_3 P\Theta_4$ je 5 *cc* = 5,160 *g*	0,0747	1,494	1,447	0,0740	0,0750	0,0745	dto.
Lösung von $K H_2 P\Theta_4$ je 5 *cc* = 5,520 *g*	0,4240	8,480	7,681	0,4147	0,4200	0,4205	dto.
Lösung von $(NH_4)_2 H P\Theta_4$ je 5 *cc* = 5,086 *g*	0,1020	1,040	2,002	0,1040	0,1020	0,1040	dto.
Lösung von $(NH_4)_2 H P\Theta_4$ je 5 *cc* = 5,156 *g*	0,1810	3,620	3,510	0,1800	0,1800	0,180	dto.
Lösung von $Ca_3 P_2 \Theta_8$ in $N\Theta_3 H$ je 10 *cc* = 10,422 *g*	0,1010	1,010	0,969	0,1030	0,1010	0,1035 *	dto.
Lösung von $Ca_3 P_2 \Theta_8$ in $C_2 H_4 \Theta_2$ je 20 *cc* = 20,212 *g*	0,0440	0,220	0,217	0,0470	0,0450	—	dto.
Lösung von $Ca_3 P_2 \Theta_8$ in $C_2 H_4 \Theta_2$ je 10 *cc* = 10,160 *g*	0,0376	0,376	0,370	0,0410	0,0370	0,0370	dto.
Lösung von $Mg_3 P_2 \Theta_8$ in $N\Theta_3 H$ je 10 *cc* = 10,160 *g*	0,0396	0,396	0,390	0,0410	0,0382	—	dto.

Das zum Versuche verwendete phosphorsaure Salz.	Gefundene Menge der Phosphorsäure in Grammen nach dem Ergebnisse der						
	Gewichts-Bestimmung			der maassanalytischen Bestimmung mittelst			
	absolut	berechnet auf		Uranlösung	Silbernitratlösung bei Zurücktitrirung nach		Verhalten des Filtrates zu molybdänsaurem Ammon
		Maass-procente	Gewichts-procente		Volhard	Mohr	
Lösung von $Mg_3 P_2 O_8$ in $NO_3 H$ je 5 cc = 5,230 g	0,1240	2,480	2,370	0,1214	0,1235	0,1260 *	Keine Phosphorsäure-Reaction
Lösung von $Mg_3 P_2 O_8$ in $C_2 H_4 O_2$ je 5 cc = 5,024 g	0 0209	0,418	0,416	0,0230	0.0203	0,0206	dto.
Lösung von $Mg_3 P_2 O_8$ in $C_2 H_4 O_2$ je 5 cc = 5,080 g	0,0524	1,048	1,030	0,0537	0,0520	0,0546 *	dto.
Lösung von $NH_4 Mg PO_4$ in $NO_3 H$ je 5 cc = 5,170 g	0,0720	1,440	1,392	0,0726	0,0720	0.0760 *	dto.
Lösung von $NH_4 Mg PO_4$ in $C_2 H_4 O_2$ je 5 cc = 5,055 g	0,0307	0,614	0,607	0,0330	0,0300	0,0340 *	dto.
Lösung von $Ba_3 P_2 O_8$ in $NO_3 H$ je 5 cc = 5,320 g	0,1430	2,860	2,687	0,1450	0,1430	—	dto.
Lösung von $Ba_3 P_2 O_8$ in $NO_3 H$	—	—	—	0,0397	0,0390	0,0400	dto.
Lösung von $Ba_3 P_2 O_8$ in $C_2 H_4 O_2$ je 20 cc = 20,113 g	0,0615	0,305	0,307	0,0630	0,0620	0.0660 *	dto.

Die voranstehende Belegtabelle bedarf noch einiger, nicht unwichtiger erläuternden Bemerkungen:

Die meisten der zu den Versuchen verwendeten phosphorsauren Salze wurden für diesen Zweck eigens bereitet, da die käuflichen,

namentlich jene des Ammons und der alkalischen Erden, von Eisen und Thonerde nicht ganz frei waren.

Betragen diese Beimengungen nur Spuren, so wird dadurch das Versuchsergebniss nicht wesentlich geändert; sie können jedoch auch in grösseren und dann störenden Mengen vorkommen.

Die zu den einzelnen Versuchen abgemessenen Flüssigkeitsmengen wurden immer auch gewogen. Die hierbei beobachteten Gewichtsdifferenzen der gleichen Maassmengen einer und derselben Lösung schwankten innerhalb so enger Grenzen, dass sie bezüglich der vergleichsweisen Bestimmung der Phosphorsäure nach verschiedenen Methoden ohne weiteres vernachlässigt werden können. Die in der ersten Columne der Tabelle angegebenen Gewichte der Cubikcentimeter der Lösung sind das arithmetische Mittel der einzelnen Wägungen.

Rechnet man jedoch die Maassprocente in Gewichtsprocente um, so ergeben sich je nach der Concentration oder auch dem Säuregehalte der Lösungen so bedeutende Unterschiede, dass sie für genaue Bestimmungen der Phosphorsäure nach den verschiedenen maassanalytischen Verfahren nicht ausser Acht gelassen werden dürfen, woraus folgt, dass die für die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure verwendeten Volumina der Lösungen verschiedener phosphorsaurer Salze auch gewogen werden müssen, wofern man nicht blos vergleichsweise, sondern absolut richtige Resultate erzielen will.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure geschah bei den Salzen der Alkalien und des Magnesiums stets durch Ausfällen derselben als phosphorsaure Ammon-Magnesia und Glühen zu pyrophosphorsaurer Magnesia bei genauer Einhaltung der in Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse angeführten Cautelen.

Aus den Lösungen des phosphorsauren Calciums kann man entweder durch einen Ueberschuss von Ammon sämmtliche Phosphorsäure als $P_2 \Theta_8 Ca_3$ niederschlagen und aus dem Glührückstande nach dieser Formel berechnen oder aber das Calcium und hieraus wieder nach obiger Formel die Phosphorsäure ermitteln; beide Methoden geben genaue und übereinstimmende Resultate.

Aus Lösungen von phosphorsaurem Baryum wird durch überschüssiges Ammon nicht alle Phosphorsäure als $Ba_3 P_2 \Theta_8$ gefällt, sondern das Filtrat enthält stets neben geringen Mengen von Baryum auch noch beträchtliche Mengen von Phosphorsäure in Lösung, daher man das Baryum als Sulfat fällt und entweder daraus die Phosphor-

säure nach der Formel $Ba_3 P_2 O_8$ brechnet, oder sie im Filtrate durch Magnesiamixtur abscheidet.

Die Titrirung mittelst essigsauren Urans wurde stets so ausgeführt, dass, nachdem man sich in einer Vorprobe über das erste Eintreten der Endreaction bei gewöhnlicher Temperatur unterrichtet hatte, eine neue Probe auf dem kochenden Wasserbade, auf welchem auch die Platte zur Anstellung der Tüpfelreaction lag, so lange mit der Uranlösung versetzt wurde, bis mit Ferrocyankalium die erste wahrnehmbare rothbraune Nuance sofort nach Vermischen der Tropfen auftrat. Bei grosser Uebung trifft man diesen Punkt ziemlich genau, wird aber schwerlich den Wunsch nach einer schärfer und sicherer erkennbaren Reaction unterdrücken können.

Das Zurücktitriren des Silbers in dem vom Silberphosphate getrennten Filtrate gelingt nach dem Volhard'schen Verfahren immer mit der wünschenswerthen Genauigkeit und Schärfe.

Auch nach der Mohr'schen Methode erhält man genaue Resultate, wenn zum Filtrate etwas Kalichromat gefügt und mit Kochsalzlösung bis eben zum Verschwinden der rothen Farbe zurücktitrirt wird.

Versetzt man jedoch das Filtrat vorerst mit einem kleinen Ueberschusse der Kochsalzlösung und titrirt nun mit Silberlösung zurück, so erscheint die Endreaction etwas verwischt und verzögert, wenn das Filtrat in Folge der vorausgegangenen Neutralisirung grössere Mengen von Ammonsalzen enthält. Daher fällt dann die Berechnung der Phosphorsäure etwas zu hoch aus, wie die mit * in der Belegtabelle bezeichneten Zahlen beweisen.

Da man die beiläufige Menge der zu erwartenden Phosphorsäure entweder von vornherein, oder nach einer raschen Vorprobe zu beurtheilen vermag, so lässt sich der selbstverständlichen Bedingung, die titrirte Silberlösung im Ueberschusse zu verwenden, leicht entsprechen.

Die hier beschriebene Methode der Phosphorsäurebestimmung bei den Phosphaten der Alkalien und alkalischen Erden ist wegen der damit erzielbaren Genauigkeit der Resultate, der Leichtigkeit und Schärfe der Ausführung bestens zu empfehlen.

Wien, Ende Mai 1882.

Ueber den Nachweis von Benzoësäure und Borsäure in der Milch.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der k. k. landw.-chem. Versuchs-Station in Wien.)

Von

Dr. **E. Meissl.**

In neuerer Zeit kommt man öfters in die Lage, Milch oder Milch-Conserven auf einen Gehalt an Benzoësäure oder Borsäure zu prüfen. Dies im Zusammenhalte mit der Thatsache, dass bis jetzt nirgends etwas über ein hierzu geeignetes Verfahren mitgetheilt wurde, lässt es nicht uninteressant erscheinen, über einige diesbezügliche Erfahrungen und erprobte Methoden zu berichten.

Die Benzoësäure anbelangend, gelingt der Nachweis kleiner Mengen derselben am leichtesten und sichersten auf folgende Weise: 250—500 *cc* Milch werden mit einigen Tropfen Kalk- oder Barytwasser alkalisch gemacht und auf etwa $^1/_4$ eingedampft, hierauf mit Gypspulver zu einem Brei angerührt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Von condensirter Milch versetzt man 100—150 *g* direct mit Gyps und einigen Tropfen Barytwasser. Der Gyps, der nur den Zweck hat, ein rascheres Trocknen zu bewerkstelligen, kann auch durch Bimssteinpulver oder Sand ersetzt werden. Die trockene Masse wird dann fein gepulvert, mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und 3—4mal mit (etwa dem doppelten Volum der Masse) 50 procentigem Alkohol, der die Benzoësäure noch leicht löst, hingegen vom Fett nichts mehr oder doch nur sehr geringe Spuren aufnimmt, kalt ausgeschüttelt. Die sauer reagirenden alkoholischen Flüssigkeiten, welche ausser der Benzoësäure noch Milchzucker und anorganische Salze enthalten, werden vereinigt, mit Barytwasser neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Dieser Rückstand wird abermals mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und endlich mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterlässt dann beim Verdunsten die Benzoësäure in nahezu völlig reinem Zustande, höchstens mit Spuren von Fett oder Aschenbestandtheilen verunreinigt.

Zur quantitativen Bestimmung trocknet man bei 60^0 oder im Exsiccator, wägt, vertreibt die Benzoësäure durch Sublimation und wägt den Rückstand zurück. Die Sublimation nimmt man am besten auf dem Wasserbade vor und zwar derart, dass man das Schälchen mit einem anderen gleichgrossen, darüber gestürzten Glasschälchen oder Uhrglase bedeckt. Sobald die Benzoësäure zu sublimiren beginnt,

erscheint der ganze, durch die Schälchen abgegrenzte Luftraum mit feinen Flimmern von Benzoësäure erfüllt. Diese Erscheinung tritt schon bei Gegenwart sehr kleiner Mengen ein und ist sehr charakteristisch. Sobald sich der grösste Theil der Benzoësäure am oberen Schälchen abgesetzt hat, entfernt man dieses und benutzt den Inhalt zu qualitativen Reactionen. Das untere erhitzt man unbedeckt noch einige Zeit, bis alle Benzoësäure verflüchtigt ist. Noch sei bemerkt, dass die qualitative Reaction mit neutralem Eisenchlorid am schönsten gelingt, wenn man die in Wasser gelöste Benzoësäure zuvor mit einem Tropfen essigsauren Natrons versetzt.

Zur Borsäure übergehend, muss vorausgeschickt werden, dass sich dieselbe, sofern sie nicht in solchen Qantitäten vorhanden ist, dass aus der Vermehrung des Aschengehaltes auf ihre Menge geschlossen werden kann, der quantitativen Bestimmung entzieht. Dafür gelingt aber der qualitative Nachweis mit ausserordentlicher Schärfe und lassen sich noch ganz geringe Spuren mit Sicherheit auffinden.

Die Flammenreaction ist hierzu allerdings nicht brauchbar, theils weil dieselbe überhaupt nur bei Anwesenheit grösserer Mengen von Borsäure ein unzweifelhaftes Resultat ergibt, sonst aber den subjectiven Anschauungen zu viel Spielraum lässt, theils weil manchmal schon die normale Milchasche an und für sich der Flamme eine zu Täuschungen Anlass gebende Färbung ertheilt. Ich habe die Beobachtung gemacht, dass Milch, die keine Spur Borsäure enthält, häufig schon beim Veraschen, wenn der kohlige Rückstand Feuer fängt, die Flamme grünlich färbt. Deutlicher noch tritt diese Flammenfärbung auf, wenn man die Asche mit Schwefelsäure und Weingeist in der bekannten Art prüft, namentlich beim Erwärmen oder beim Auslöschen und Wiederanzünden des Gemisches. Diese Erscheinung ist durch die Chloride und durch die Phosphate in der Milchasche bedingt, denn auch der reine phosphorsaure Kalk gibt auf gleiche Weise eine grüngesäumte Flamme.

Aus diesen Gründen empfiehlt sich nachstehendes Verfahren zum Nachweis geringer Mengen von Borsäure.

100 *cc* Milch werden mit Kalkmilch alkalisch gemacht, eingedampft und verascht. Kalk ist den Alkalien weitaus vorzuziehen, weil die Veraschung wesentlich leichter vor sich geht. Die Asche löst man in möglichst wenig concentrirter Salzsäure, filtrirt von der Kohle ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein.*) Ein erheblicher Borsäureverlust ist hierbei nicht zu

*) Die überschüssige, concentrirte Salzsäure muss vollständig verjagt werden.

befürchten. Hierauf befeuchtet man mit wenig stark verdünnter Salzsäure, durchtränkt den Krystallbrei mit Curcumatinctur *) und trocknet auf dem Wasserbade ein. Bei Gegenwart der geringsten Spur Borsäure erscheint der trockene Rückstand deutlich zinnober- bis kirschroth. Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich, 1 *mg* bis 0,5 *mg* Borsäure in der Asche oder 0,001 bis 0,002 % in der Milch lassen sich auf solche Weise mit grösster Sicherheit nachweisen. Täuschungen sind hierbei nicht leicht möglich.

Concentrirte Salzsäure gibt mit Curcumatinctur zwar auch eine kirschrothe Färbung, die aber einerseits auf Wasserzusatz sofort verschwindet, andererseits beim Eintrocknen in braun übergeht; während die Borsäurefärbung erst beim Trocknen hervortritt und nachher nur durch viel oder kochendes Wasser aufgehoben wird. Die rothe Färbung haftet sehr hartnäckig an den Gefässen, ist aber durch Alkohol leicht zu entfernen. Selbstverständlich kann die mit Curcuma geprüfte Asche noch zur Flammenreaction benutzt werden.

Die Trennung der Borsäure vom grössten Theil der Aschensalze, die auch versucht wurde, bietet unter gewöhnlichen Verhältnissen dem eben beschriebenen Verfahren gegenüber nur Nachtheile und könnte höchstens dann in Betracht kommen, wenn die Milchasche durch anderweitige Verunreinigungen sehr starck gefärbt sein sollte. In diesem Falle kann man wie folgt vorgehen. Entweder man digerirt die alkalische Asche mit circa 50 *cc* kaltem Wasser, entfernt die Lösung und extrahirt den Rückstand mit ammoniak- und salmiakhaltigem Wasser, in welchem der borsaure Kalk löslich ist. Die Extracte werden eingedampft, die Ammonsalze vertrieben, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und mit Curcuma wie oben geprüft. Oder man bringt die Milchasche mit 150—200 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) in ein Kölbchen und destillirt im Luftstrome $^2/_3$ ab. Das abdestillirte Wasser ersetzt man und wiederholt die ganze Operation noch 1—2mal. Die vereinigten Destillate werden unter Alkalizusatz eingedampft und dann wie früher untersucht.

Weniger als 0,03 % Borsäure in der Milch lassen sich aber weder mit der einen, noch der anderen Trennungsmethode sicher nachweisen, während bei der directen Prüfung der Asche noch nicht 0,002 % der Entdeckung entgehen.

Wien, im Mai 1882.

*) Bereitet nach Fresenius, qual. Analyse, 14. Aufl. p. 90.

Methode zur Bestimmung der fixen organischen Säuren im Wein, nebst einer genauen, auf neuer Grundlage beruhenden Methode zur Bestimmung der freien Weinsäure.

Von

C. Schmitt und **C. Hiepe.**

Bei der immer grösser werdenden Ausdehnung der Weinanalyse erscheint es wünschenswerth, eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der im Wein vorhandenen organischen Säuren zu besitzen. Während man früher deren Bestimmung wenig Werth beilegte, ist es jetzt in einzelnen Fällen geradezu geboten, eine Bestimmung derselben vorzunehmen, da das Resultat dieser Bestimmung von bedeutendem Werth für die Beurtheilung der Natur eines fraglichen Weines sein kann.

Die hier in Betracht kommenden Säuren sind die Weinsäure, die Aepfelsäure und die Bernsteinsäure; erstere muss einerseits zur Bestimmung der beiden andern möglichst vollständig abgeschieden werden, andererseits bietet sich in ihrer Bestimmung der Ausgangspunkt für eine genaue Bestimmung der freien Weinsäure.

Kayser*) hat vor einiger Zeit versucht eine Methode zur Bestimmung der beiden andern Säuren zu begründen. Da im vorigen Hefte (diese Zeitschrift **21**, 424 und 425) ausführlich über diese Methoden berichtet worden ist, so können wir hier von einer Wiedergabe derselben absehen.

Gegen beide Methoden machen wir nun folgende Einwände: Zur Bestimmung der Aepfelsäure müssen wir die von Kayser ausgesprochene Meinung, dass aus mit kohlensaurem Natron alkalisch gemachtem Wein durch Chlorbaryum die Weinsäure, die Bernsteinsäure, die Schwefelsäure und die überschüssig vorhandene Kohlensäure vollständig gefällt werden, für irrig erklären. Denn erstlich ist der weinsaure Baryt nicht unlöslich, sondern nur schwer löslich in Wasser, so dass immerhin eine gewisse Quantität Weinsäure in Lösung bleibt. Zweitens wird unter den herrschenden Verhältnissen die Bernsteinsäure keineswegs gefällt, da neutrale Bernsteinsäuresalze in der Kälte durch Chlorbaryum nicht gefällt werden. Drittens vernachlässigt Kayser das Volum des Niederschlags, was indessen kein principieller Fehler ist und sich leicht elimi-

*) Repertorium der analyt. Chemie 1, 210.

niren liesse. Schliesslich kommt indessen ein Punkt, der das ganze Princip der Abscheidung der Aepfelsäure als falsch erscheinen lässt. Dampft man nämlich Lösungen von reiner Aepfelsäure, deren Acidität vorher ermittelt wurde, unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne, so findet man nach dem Austrocknen des Rückstandes stets eine bedeutende Verminderung der Acidität. Diese Beobachtung wurde von uns gemacht und wurde uns von Fresenius auf Grund eigener Erfahrung bestätigt. Folgende Versuche mögen dafür Beweis ablegen.

I. 15 *cc* einer Lösung vollkommen reiner Aepfelsäure, die 22,1 *cc* $^1/_{10}$ Lauge erforderten, gebrauchten nach dem Eindampfen mit 1 *cc* Salzsäure

a.	nach 2stündigem Trocknen	19,2 *cc*	$^1/_{10}$ Lauge,
b.	« 5 « «	18 «	$^1/_{10}$ «
c.	« 24 « «	13,4 «	$^1/_{10}$ « .

II. 15 *cc* einer Lösung, die 21,7 *cc* $^1/_{10}$ Lauge erforderten, brauchten nach dem Eindampfen mit Salzsäure

a.	nach 2stündigem Trocknen	15 *cc*	$^1/_{10}$ Lauge,
b.	« 4 « «	13,5 «	$^1/_{10}$ «
c.	« 6 « «	12,4 «	$^1/_{10}$ « .

Es geht aus diesen Versuchen mit Gewissheit hervor, dass die Aepfelsäure beim Eindampfen mit Salzsäure einer chemischen Veränderung unterliegt, welche Thatsache vollständig hinreicht, um die Methode von Kayser als unanwendbar zu bezeichnen.

Zur Bestimmung der Bernsteinsäure möchten wir bemerken, dass 200 *cc* Wein, nehmen wir im Mittel eine Gesammtsäure von 0,7 % an, jedenfalls eine bedeutende Quantität Kalkwasser zur Sättigung erfordern, dass also sicherlich eine beträchtliche Menge Weinsäure (für je 100 *cc* Flüssigkeit 0,0286 *g*) in Lösung bleibt. Nun tritt nach unsern Versuchen, wenn man die Lösung eines bernsteinsauren Salzes bei gleichzeitiger Anwesenheit von Weinsäure mit Eisenchlorid versetzt, keine oder nur eine sehr unbedeutende Fällung ein. Jedenfalls wirkt die Weinsäure verhindernd auf die Ausscheidung. Auch konnten wir in vielen Weinen, die nach der von uns später zu beschreibenden Methode einen normalen Gehalt an Bernsteinsäure hatten, nach der Methode von Kayser keine oder doch nur sehr unbedeutende Fällungen erhalten. Alles in Allem genommen scheint uns diese Methode ebenfalls theilweise auf falschen Voraussetzungen zu beruhen. Wir nahmen deshalb schon im vorigen Jahre

Veranlassung, an die Ausarbeitung einer rationellen Bestimmungsmethode der fraglichen Säuren zu gehen und glauben in der Hauptsache unser Ziel erreicht zu haben.

Die Principien unserer Methode sind folgende:

1. Möglichst vollständige Abscheidung der gesammten Weinsäure aus dem concentrirten, neutralisirten Wein als Kalksalz und Berechnung derselben aus der Quantität Normalsalzsäure, welche der durch Glühen des weinsauren Kalks erhaltene Aetzkalk zur Sättigung erfordert, unter Anwendung der Correction für die im Filtrat gelöst gebliebene Weinsäure.

2. Fällung der gemischten Kalksalze der Aepfelsäure und Bernsteinsäure aus dem Filtrat vom weinsauren Kalk mittelst Alkohols.

3. Ueberführung dieser gewogenen Kalksalze in neutrale Alkalisalze, Fällung der Bernsteinsäure, Umrechnung derselben in Kalksalz und Berechnung der Aepfelsäure aus der Differenz des Gewichts der gesammten Kalksalze und des bernsteinsauren Kalks. Zur Fällung der Bernsteinsäure wird ein Verhalten derselben benutzt, das noch nicht bekannt zu sein scheint. Nämlich neutrale bernsteinsaure Alkalien werden durch Chlorbaryum in der Siedhitze sofort und vollständig zersetzt; der Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt kann in Salzsäure gelöst werden und fällt man aus dieser Lösung den Baryt mit Schwefelsäure, so gibt dessen Gewicht uns auch einfach die Bernsteinsäure, wenn wir bedenken, dass 1 Molecül $BaSO_4$ auch 1 Molecül Bernsteinsäure entspricht.

Zur Begründung dieser Principien mögen folgende Versuche dienen, die von uns angestellt worden sind:

I. wurde eine genaue Bestimmung der Löslichkeit des weinsauren Kalkes vorgenommen. Dieselbe wurde im Mittel aus mehreren sehr genau übereinstimmenden Versuchen 1 : 2800 gefunden, so dass dementsprechend 100 *cc* einer gesättigten Lösung 0,0286 *g* Weinsäure enthalten. Man sieht, dass diese Menge zu bedeutend ist, um bei genauen Bestimmungen vernachlässigt zu werden.

II. 3,620 *g* reine Weinsäure wurden in Wasser gelöst, mit Kalilauge genau neutralisirt und zu 500 *cc* verdünnt. Sodann wurden dreimal je 50 *cc* entsprechend 0,362 *g* Weinsäure abgemessen, noch etwas concentrirt, hierauf mit essigsaurem Kalk gefällt, umgerührt und einige Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde der Niederschlag abfiltrirt und zwar in einen 100 cc-Kolben und mit so viel Wasser ausgewaschen, dass das Filtrat grade bis zur Marke ging.

Der Niederschlag wurde getrocknet, im Platintiegel erst gelinde, nachher heftig über dem Gebläse geglüht und mit je 10 *cc* Normalsalzsäure versetzt. Nach erfolgter Lösung wurde mit Wasser verdünnt und der Ueberschuss der Normalsäure zurücktitrirt. Es waren durch den Aetzkalk neutralisirt bei

a. 4,43 *cc* Normalsalzsäure.
b. 4,43 « «
c. 4,41 « «

Da nun 1 Molecül des erhaltenen Aetzkalkes 1 Molecül Weinsäure entspricht, so muss jeder Cubikcentimeter Normalsäure, der vom Aetzkalk gesättigt war, 0,075 *g* Weinsäure entsprechen. Dies ergibt für

a. $4{,}43 \times 0{,}075 = 0{,}3322$ *g* Weinsäure.
b. $4{,}43 \times 0{,}075 = 0{,}3322$ « «
c. $4{,}41 \times 0{,}075 = 0{,}3307$ « «

Addiren wir nun zu dieser Menge noch die im Filtrat gelöst gebliebene Menge Weinsäure, so erhalten wir für

a. $0{,}3322 + 0{,}0286 = 0{,}3608$ *g* Weinsäure.
b. $0{,}3322 + 0{,}0286 = 0{,}3608$ « «
c. $0{,}3307 + 0{,}0286 = 0{,}3593$ « «

Angewandt waren je 0,3620 *g*. Dies ergibt

für a. . . . . 99,66 %,
« b. . . . . 99,66 «,
« c. . . . . 99,30 «.

Diese Resultate dürften hinreichen, um die Anwendbarkeit dieser Methode darzuthun.

III. Dreimal je 50 *cc* einer Lösung, die 0,3420 *g* Aepfelsäure als neutrales Kalisalz enthielt, wurden mit überschüssigem essigsaurem Kalk und dem dreifachen Volumen der Flüssigkeit an starkem (96 %) Alkohol versetzt. Der Niederschlag wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, bei 100^{C} getrocknet und gewogen. Wir erhielten Kalksalz:

a. 0,4300 *g* entsprechend 0,3350 *g* Aepfelsäure = 98,7 %.
b. 0,4330 « « 0,3374 « « = 98,7 «
c. 0,4325 « « 0,3360 « « = 98,5 «

IV. Wurde für Bernsteinsäure genau dieselbe Versuchsreihe angestellt und zwar mit denselben günstigen Resultaten; es wurden erhalten **a.** 99,10 %; b. 99,32 %; c. 99,24 %.

V. Zweimal je 0,2225 *g* Bernsteinsäure wurden in Wasser gelöst, mit Natronlauge genau neutralisirt, auf ungefähr 20 *cc* verdampft, zum Sieden erhitzt und nun Chlorbaryum in mässigem Ueberschuss zugesetzt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Das erhaltene schwefelsaure Baryt betrug bei

a. 0,4390 *g* entsprechend 0,2223 *g* Bernsteinsäure = 99,9 %.
b. 0,4390 « « 0,2223 « « = 99,9 «

VI. 0,45 *g* Weinsäure, 0,3730 *g* Aepfelsäure und 0,123 *g* Bernsteinsäure wurden in Wasser gelöst, mit Kalilauge neutralisirt, concentrirt und mit essigsaurem Kalk im Ueberschuss versetzt, nach einigen Stunden der weinsaure Kalk abfiltrirt und wie oben die Weinsäure bestimmt. Es wurden 5,6 *cc* Normalsalzsäure neutralisirt, entsprechend nach Correction 0,4486 *g* Weinsäure = 99,7 %. Das Filtrat wurde auf circa 30 *cc* eingedampft, mit dem dreifachen Volum 96 % Alkohol versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Sodann wurde der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, bei 100^0 getrocknet und gewogen. Er betrug 0,679 *g*. Der gewogene wurde sammt Filter mit heissem Wasser übergossen, und die zur Lösung eben erforderliche Menge Salzsäure zugegeben. Dann wurde filtrirt und das Filtrat mit kohlensaurem Kali siedend bis eben zur alkalischen Reaction versetzt, vom kohlensauren Kalk abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt, concentrirt, siedend mit Chlorbaryum gefällt und in verdünnter Salzsäure gelöst. Die Lösung des bernsteinsauren Baryts wurde wie in V. behandelt und erhalten 0,2409 *g* schwefelsaurer Baryt, entsprechend 0,122 *g* Bernsteinsäure oder 99,2 %. Wir hatten 0,679 *g* Gesammtkalkniederschlag; davon sind zu subtrahiren 1. die Menge weinsaurer Kalk, die den in Lösung gebliebenen 0,0286 *g* Weinsäure entspricht = 0,0358 *g*, bleiben 0,6432 *g*; 2. die der gefundenen Bernsteinsäure entsprechende Menge bernsteinsaurer Kalk = 0,1633 *g*, bleiben 0,4799 g, welche das Gewicht des äpfelsauren Kalkes darstellen, entsprechend 0,3725 *g* Aepfelsäure = 99,89 %.

Dergleichen Beleganalysen wurden noch mehrere ausgeführt mit stets denselben günstigen Resultaten. Die hier angeführten beweisen übrigens hinlänglich, dass auf Grund dieses Verfahrens eine genügend genaue Bestimmung der betreffenden Säuren möglich ist.

In der Anwendung des Verfahrens auf den Wein verfuhren wir zuerst so, dass wir den Wein direct concentrirten und mit Kali neu-

tralisirten. Hierbei machte sich jedoch bemerkbar, namentlich bei sehr extractreichen Weinen, dass man häufig beim Concentriren stark gefärbte, dickliche, schlecht filtrirende Flüssigkeiten erhielt. Es erschien uns daher wünschenswerth, die Säuren möglichst für sich zu isoliren, und fanden wir den besten Weg hierzu in der Ueberführung derselben in Bleisalze und Zerlegung dieser mit Schwefelwasserstoff. Wir verfahren daher jetzt folgendermaassen.

200 *cc* Wein werden auf die Hälfte concentrirt und erkaltet mit Bleiessig bis zur alkalischen Reaction versetzt. Nach einiger Zeit wird der Bleiniederschlag abfiltrirt und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis nur noch eine schwache Bleireaction im Filtrat eintritt. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser in ein Becherglas gespritzt, noch mehr Wasser zugefügt (ca. 200 *cc* im Ganzen) und dann wird so lange heiss Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Zersetzung vollständig ist. Es wird heiss filtrirt und das Schwefelblei mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden verdampft, bis ungefähr 50 *cc* übrig sind, sodann mit Kalilauge genau neutralisirt und wiederum concentrirt.

Jetzt wird mit einem Ueberschuss einer gesättigten Lösung von essigsaurem Kalk versetzt und unter öfterem Umrühren 4—6 Stunden stehen gelassen, dann wird abfiltrirt, und mit grade so viel Wasser ausgewaschen, dass Filtrat + Waschwasser 100 *cc* beträgt. Der weinsaure Kalk wird durch heftiges Glühen in Aetzkalk übergeführt und dieser, je nach der Menge, mit 10—15 *cc* Normalsalzsäure übergossen, nach erfolgter Lösung mit Wasser verdünnt und mit Normallauge der Säureüberschuss zurücktitrirt, und zwar aus einer Bürette, die ein sehr genaues Ablesen gestattet, so dass man noch die Bruchtheile der $^1/_{10}$ *cc* einigermaassen schätzen kann. Für jeden Cubikcentimeter Normalsäure, der durch den Aetzkalk gesättigt ist, werden 0,075 *g* Weinsäure berechnet und der so erhaltenen Menge noch 0,0286 *g* zuaddirt, welche Summe die in 200 *cc* Wein enthaltene Gesammtweinsäure repräsentirt.

Das Filtrat vom weinsauren Kalk wird verdampft bis etwa noch 20—30 *cc* restiren und erkaltet mit dem dreifachen Volum 96 % Alkohol versetzt. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Dieses Gewicht repräsentirt die Kalksalze der Aepfelsäure, der Bernsteinsäure, der noch in Lösung gebliebenen Weinsäure und der Schwefelsäure des Weins. Der gewogene Niederschlag wird in einem Becherglas mit heissem

Wasser und der eben zur Lösung erforderlichen Menge Salzsäure versetzt, filtrirt, das Filtrat heiss mit kohlensaurem Kali bis eben zur alkalischen Reaction versetzt und der kohlensaure Kalk abfiltrirt. Das Filtrat, welches nun die genannten Säuren wieder als Kalisalze enthält, wird mit Essigsäure neutralisirt, bis auf einen kleinen Rest verdampft und siedend heiss mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag — bernsteinsaurer und schwefelsaurer Baryt, da die kleine Menge Weinsäure unter diesen Umständen kaum gefällt wird — wird auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der schwefelsaure Baryt bleibt auf dem Filter und wird mit demselben geglüht und gewogen, der bernsteinsaure Baryt geht in Lösung und wird diese wieder mit Schwefelsäure gefällt. Aus dem Gewicht dieses schwefelsauren Baryts wird die Bernsteinsäure berechnet. 233 Baryumsulfat entsprechen 118 Bernsteinsäure. Aus der Bernsteinsäure, sowie der Schwefelsäure und der in Lösung gebliebenen Menge Weinsäure = 0,0286 *g*, berechnet man die Gewichte der entsprechenden Kalkverbindungen und subtrahirt dieselben vom Gewicht des Gesammtkalkniederschlags; der Rest ist äpfelsaurer Kalk, von dem 172 134 Aepfelsäure entsprechen.

Zur Bestimmung der freien Weinsäure ist es nun erforderlich, eine möglichst genaue Weinsteinbestimmung auszuführen. Wir haben bei Controlversuchen durch Anwendung der Methode von Berthelot und Fleurieu unter Anwendung der dazu erforderlichen Vorbedingungen sehr gute Resultate erhalten. Es ist rathsam, den ausgeschiedenen Weinstein in wenig Wasser zu lösen, sodann unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator mit $^1/_{10}$ Lauge aus einer gut graduirten Bürette zu titriren, und gewinnen alsdann die Resultate eine hinreichende Sicherheit. Multiplicirt man das Gewicht des Weinsteins mit 0,8, so erhält man die ihm entsprechende Weinsäure, und durch Vergleichung dieser Menge mit der ermittelten Gesammtweinsäure erfährt man die Menge der vorhandenen freien Weinsäure.

Man mag dieser Methode zur Bestimmung der freien Weinsäure mit Recht den Vorwurf machen, dass sie für gewöhnlich zu umständlich und zeitraubend sei. Dies geben wir zu, sind indessen der Ansicht, dass für gerichtliche Zwecke, überhaupt, wenn es sehr auf diesen Punkt ankommt, diesem Verfahren unbedingt der Vorzug vor allen andern bis jetzt beschriebenen zu geben sei.

Wir bemerken noch, dass Rothweine zweckmässig vorher mit Thier-

kohle hinreichend entfärbt werden, da der gesammte Farbstoff in die Bleifällung eingeht und später störend wirkt.

Wir behalten uns vor, die bezüglichen Bestimmungen in einer Reihe von Weinen demnächst als Beleg für unsere Methode zu veröffentlichen.

Wiesbaden, Laboratorium des Lebensmittel-Untersuchungsamts im Juni 1882.

Ueber den Glyceringehalt des Bieres.

Von

Carl Amthor.

Trotzdem die Bierchemie heutzutage Gegenstand der eifrigsten Forschungen geworden ist, so herrscht doch über die quantitativen Verhältnisse verschiedener Bestandtheile des Bieres noch mancherlei Ungewissheit. Speciell über die Mengen von Glycerin, die in einem normalen Biere vorkommen können, ist durchaus noch nicht die wünschenswerthe Klarheit vorhanden.

So z. B. gibt Ladislaus von Wagner*) an, dass ein gutes Lagerbier 2 bis 9 $^0/_{00}$ Glycerin enthält.

Oscar Dietzsch**) sagt: »Reines Bier enthält von Natur aus $^1/_4$ bis $^1/_3$ % Glycerin, ein höherer Gehalt als $^1/_2$ % dürfte daher als absichtlicher Zusatz betrachtet werden.«

König***) sagt: »Das Glycerin ist ein constanter Bestandtheil des Bieres; die Menge desselben beträgt 0,05 bis 0,3 %, wenigstens dürfte bei reinen Bieren die Menge niemals 0,3 oder 0,4 % überschreiten. Reischauer fand selbst in sehr gehaltreichen Bieren nur 0,26 bis 0,28 % Glycerin. Das Glycerin wird aber vielfach als Versüssungsmittel, als ein sehr beliebtes Verbesserungsmittel dem hart, sauer und schal schmeckenden Biere künstlich zugesetzt. Es verleiht demselben neben dem süssen Geschmack die sogenannte Vollmundigkeit. Wenn-

*) Ladislaus von Wagner, Handbuch der Bierbrauerei, Weimar 1877, S. 876.

**) Oscar Dietzsch, Die wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke, deren Verunreinigungen und Verfälschungen, Zürich 1879, S. 99.

***) Dr. J. König, Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, Berlin 1880 (II. Theil), S. 427.

gleich das Glycerin als solches im Biere vorkommt, so ist doch eine derartige Manipulation als Schmiererei zu verwerfen.«

In der 2. Auflage des erwähnten Buches von Prof. Dr. J. König Berlin 1882 S. 207 findet sich eine Tabelle von 31 Bieranalysen von R. Stierlin,*) welcher 0,076 bis 0,570 % Glycerin angibt.

Von 657 von König aufgeführten Bieranalysen sind überhaupt blos bei 31 Glycerinbestimmungen vorhanden.

Nach Griessmayer**) schwankt der Glyceringehalt der Biere zwischen 0,02 bis 0,05 %; Biere mit wesentlich höherem Glyceringehalt sind nach ihm als mit Glycerin gefälscht zu betrachten.

Clausnizer***) gibt den Glyceringehalt von 5 untersuchten, sehr starken und gehaltreichen Bieren zu 0,208 bis 0,264 % an.

Fragt man sich, woher diese verschiedenen Angaben herzuleiten sind, so ist jedenfalls der Grund hiervon zu suchen in den von den verschiedenen Analytikern angewandten verschiedenen, zum Theil recht ungenauen Methoden, die meistens abweichende Resultate ergeben mussten. Neuerdings hat nun Clausnizer†) eine verbesserte Methode angegeben, nach welcher es ermöglicht wird, den Glyceringehalt in Bieren genau zu bestimmen.

Da eine grössere Anzahl von Glycerinbestimmungen in Bieren nach obiger verbesserter Methode nicht vorliegt, so sah ich mich veranlasst eine Reihe derartiger Bestimmungen auszuführen. Mein Vorhaben wurde dadurch erleichtert, dass in Strassburg selbst schon eine grössere Anzahl von Brauereien existirt, ausserdem aber die verschiedenartigsten Biere importirt werden.

Die Strassburger Biere dürften wohl schon deshalb Maximalzahlen für Glyceringehalte liefern, da sie meist einen ziemlich hohen Alkoholgehalt besitzen.

---

*) R. Stierlin, Das Bier, seine Verfälschungen etc., Bern 1878, S. 129.

**) Dr. Victor Griessmayer, Die Verfälschung der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel, Augsburg 1880, 1. Auflage. In der 2. Auflage von 1882 sind überhaupt die Angaben über Glyceringehalt weggelassen.

***) Diese Zeitschrift **20,** 82.

†) Diese Zeitschrift **20,** 80.

Strassburger Biere.

	In 100 cc Bier		
	Rohglycerin	Asche	Reinglycerin
	g	g	g
Brauerei zum Fischer	0,2161	0,0300	0,1861
« « Wilden Mann	0,1054	0,0074	0,0980
« zur Kette	0,1893	0,0252	0,1641
« « Axt	0,1601	0,0185	0,1416
« zum Ring	0,1672	0,0206	0,1466
« « Elephant	0,2348	0,0284	0,2064
« zur Fischerstube	0,1034	0,0223	0,0811
« « Stadt Lyon	0,1729	0,0247	0,1482
« « Mühle	0,1427	0,0266	0,1161
« zum Grünen Wald	0,1954	0,0308	0,1646
« « Weissen Hahn . . .	0,1120	0,0202	0,0918
« « Goldnen Adler . . .	0,1936	0,0265	0,1671
« zur Stadt Paris	0,2438	0,0200	0,2238
« zum Rothen Löwen . . .	0,1157	0,0140	0,1017
« « Rothen Stern	0,1328	0,0240	0,1088
« « Kaiser	0,1771	0,0277	0,1494
« « Tiger	0,1151	0,0145	0,1006
« « Rappen	0,1457	0,0221	0,1235
« « Hirsch	0,2408	0,0281	0,2127

Schiltigheimer Biere.

Brauerei zur Hoffnung	0,1836	0,0234	0,1602
« de la Patrie	0,1743	0,0422	0,1321
« du Rhin	0,2781	0,0235	0,2545
« de la Houblonnière . . .	0,0974	0,0217	0,0757

Kronenburger Biere.

Brauerei zum Nieder-Rhein	0,1404	0,0265	0,1139

Königshofener Biere.

Brauerei zu den 2 Aexten	0,1906	0,0290	0,1606
« von Gruber & Cie. . . .	0,2191	0,0310	0,1666
Joh. Freyss'sche Brauerei	0,1117	0,0194	0,0923

Ausserelsässische, in Strassburg eingeführte Biere.

	In 100 cc Bier		
	Rohglycerin	Asche	Reinglycerin
	g	*g*	*g*
Brauerei von Gabriel Sedlmayr, München	0,1646	0,0254	0,1392
« « Josef Sedlmayer, «	0,1273	0,0078	0,1195
« zum Münchener Kindl, «	0,1444	0,0150	0,1294
« von Printz, Carlsruhe . . .	0,1542	0,0224	0,1318
« « Schrödl, Heidelberg . .	0,1854	0,0190	0,1664
« « Ph. C. Andres, Kirn . .	0,1152	0,0148	0,1004
« « J. Schott, Rheinzabern .	0,1977	0,0215	0,1762
« zum Löwenbräu, München . .	0,1139	0,0247	0,0892
Strassburg . .	0,3991	0,0257	0,3734
Strassburg . .	0,6306	0,0410	0,5896
	0,6707	0,0281	0,6427

Vergleicht man die in obiger Tabelle enthaltenen Zahlen, so findet man, dass der Glyceringehalt der Biere nicht über 0,3 % steigt und nicht unter 0,05 % fällt. Es dürfte daher ein Bier, welches zwischen 0,3 % und 0,4 % Glycerin enthält, verdächtig erscheinen, ein solches aber, dessen Glyceringehalt über 0,4 % hinausgeht, als unbedingt mit Glycerin versetzt zu betrachten sein.

Von den 3 in der Tabelle zuletzt ohne nähere Bezeichnung aufgeführten Bieren stammen die 2 mit 0,5896 und 0,6427 % aus derselben Brauerei und sind künstlich mit Glycerin versetzt worden. Das Bier mit 0,3734 % Glycerin ist als stark verdächtig zu bezeichnen.

Forscht man nun nach der Ursache der Erscheinung, dass Biere welche (wie viele Strassburger Biere) im Alkoholgehalt nur wenig differiren, dies in bedeutend höherem Grade in Bezug auf das Glycerin thun, so scheint es, dass die grössere oder geringere Dauer der Gährung solche Verschiedenheiten bedingt.

Es wurden zur Aufklärung dieses Umstandes 2 Versuche mit einer eigens dazu hergestellten sehr gehaltreichen Würze angestellt.

Einen Theil liess man unter Zusatz von viel Hefe sehr rasch vergähren, so dass die Gährung binnen 4 Tagen vollendet war. Die andere Hälfte wurde mit sehr wenig Hefe versetzt und abgekühlt, so dass das Ende der Gährung erst nach 8 Tagen eingetreten war.

Als nun in beiden vergohrenen Portionen das Glycerin bestimmt wurde, stellte es sich heraus, dass das langsamer vergohrene Bier fast die doppelte Menge Glycerin enthielt, als das rascher vergohrene.

	Rohglycerin	Asche	Reinglycerin
	g	*g*	*g*
Vergährungszeit mit viel Hefe 4 Tage	0,1046	0,0197	0,0849
« « wenig « 8 «	0,1749	0,0183	0,1566

Zur Aufklärung dieser Erscheinungen sind indess noch mehr Versuche erforderlich.

Herr Oberapotheker Musculus veranlasste mich zur Ausführung dieser Arbeit.

Absorptionsapparat für die Elementaranalyse.

Von

Clemens Winkler.

Bei Durchführung einer Arbeit über die chemische Zusammensetzung der Wetterströme in Steinkohlengruben verband ich mit der Wegnahme der etwa 10 *l* betragenden Gasprobe gleich die Bestimmung des in der Grubenluft enthaltenen Wasserdampfes, indem ich die Gasprobe vor dem Eintritt in das Sammelgefäss ein gewogenes Chlorcalciumrohr passiren liess. Da jede Probenahme etwa eine Stunde währte, so war die Trocknung eine für den vorliegenden Zweck genügend vollkommene. Trotzdem fielen die Resultate nicht richtig, sondern durchweg zu hoch aus und zwar ergab sich, dass das Chlorcalcium neben Wasserdampf jederzeit beträchtliche Mengen Kohlensäure mit zurück gehalten, folglich auch die Bestimmung dieser sich falsch gestaltet hatte.

Es würde dies nicht befremdlich gewesen sein, wenn als Trocknungsmittel das gewöhnliche, bekanntlich stets basische Chlorcalcium des Handels gedient gehabt hätte; aber durch die angewendeten Chlorcalciumröhren war 24 Stunden lang ein trockner Kohlensäurestrom geführt*) und der geringen Menge vorhandenen Aetzkalkes somit genugsam Gelegenheit geboten worden, sich zu sättigen. Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes ergab sich nun, dass trockene Kohlensäure diese Sättigung nicht, oder doch ungenügend bewirkt, ja dass eine solche

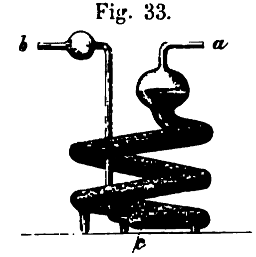
*) Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur quantitat. chem. Analyse 6. Aufl. II. Bd. 1 Lief. p. 13.

nicht einmal vollkommen eintritt, wenn das Chlorcalcium lange Zeit hindurch der Einwirkung eines mit Salzsäuregas beladenen, trockenen Luftstromes ausgesetzt wird, wie ihm denn auch wiederholtes Erhitzen mit Salmiak seine basische Beschaffenheit nicht vollkommen zu benehmen vermag. Jedenfalls ist die auf solche Weise erreichte Absättigung nur eine oberflächliche, während der Kern der Chlorcalciumstücke nach wie vor basisch bleibt. Trifft nun ein feuchter Strom kohlensäurehaltigen Gases mit solchem Chlorcalcium zusammen, so wird mit der Absorption des Wasserdampfes dieser basische Kern blossgelegt und es beginnt auch Kohlensäurebindung einzutreten.

Dass dieser Uebelstand, der sich bei den erwähnten Luftuntersuchungen in sehr unliebsamer Weise bemerkbar machte, auch nicht ohne Einfluss auf den Ausfall der unter Anwendung von Chlorcalcium durchgeführten Elementaranalysen sein wird, kann keinem Zweifel unterliegen und deshalb möchte es sich empfehlen, vom Chlorcalcium als Trockenmittel bei quantitativen Untersuchungen ganz abzugehen und sich an seiner Stelle der gegen Kohlensäure indifferenten und überdies energischer trocknenden Schwefelsäure zu bedienen. In U-förmigen, mit Schwefelsäure-Bimsstein gefüllten Absorptionsröhren wird einem durchpassirenden Gase der Wasserdampfgehalt zwar sehr vollkommen entzogen, aber es sind dieselben bezüglich der Füllung, Reinigung und Handhabung bei Weitem nicht so bequem, wie ein kleiner Apparat, den ich für diesen Zweck eigens construirt habe und der mit Schwefelsäure in flüssiger Form gefüllt wird, ebensowohl aber auch zur Aufnahme irgend eines anderen Absorptionsmittels dienen und z. B. den Kaliapparat in seinen verschiedenen Gestaltungen recht zweckmässig ersetzen kann.

Dieser Schlangenapparat (Fig. 33) wird durch ein spiralig gewundenes Rohr aus dünnem Glase gebildet, welches am Austrittsende a zur Kugel erweitert ist und durch drei Glasfüsschen festen Stand erhält. Der Gasstrom wird durch den Rohransatz b zugeführt und tritt durch die eingeschmolzene Glasspitze c in das eigentliche Schlangenrohr ein, wodurch seine Vertheilung zu einzelnen Blasen herbeigeführt wird, die nun, einer fortlaufenden Perlenschnur gleich, sich in den sanft ansteigenden Rohrwindungen vorwärts bewegen, also einen verhältnissmässig langen Weg zurücklegen

Fig. 33.



müssen, bevor sie in der kugelförmigen Erweiterung zum Austritt aus der Flüssigkeit gelangen können. Die Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit wird hierdurch zu einer höchst innigen und ausserdem macht das in diesem Apparate verwirklichte Gegenstromprincip seinen fördernden Einfluss auf die Absorption geltend, denn die von jeder Gasblase momentan vorwärts geschobene Flüssigkeit fliesst stetig, der Richtung des Gasstromes entgegen, zurück, die Rohrwände immer frisch benetzend.

Für die Zwecke der Elementaranalyse benutze ich derartige Schlangenapparate in einer Rohrweite von 6 *mm* bei circa 60 *mm* äusserer Windungsweite; ihr Fassungsraum beträgt wenig über 10 *cc*, so dass sie etwa 20 *g* concentrirte Schwefelsäure oder 15 *g* Kalilauge aufzunehmen im Stande sind. Es werden zwei solcher Schlangenapparate an das Verbrennungsrohr angesetzt und zwar ist der erste mit Schwefelsäure, der zweite mit Kalilauge gefüllt. Unterwirft man schwefelhaltige Substanzen der Verbrennung, so kann man der vorgelegten Schwefelsäure einen bekannten Gehalt an Chromsäure geben. Die gebildete schweflige Säure wird dann zurück gehalten und ihre Menge lässt sich durch Rücktitriren des verbliebenen Chromsäureüberschusses sehr genau ermitteln.

Auch den bekannten Pettenkofer'schen Röhren, deren Form G. Lunge bereits zu verbessern suchte,*) habe ich eine ähnliche Gestaltung gegeben und auf solche Weise einen höchst bequemen, trefflich wirkenden Absorptionsapparat erhalten, welcher, ohne eines Stativs zu bedürfen, überall aufgestellt werden kann und wenig Platz fordert. Ich wendete Spiralröhren von 20 *mm* Weite und 200 *mm* äusserem Windungsdurchmesser an, welche circa 300 *cc* Flüssigkeit fassen. Natürlich kann man dem Apparate fast jede beliebige Dimension geben, nur lässt sich die Rohrweite von 6 *mm* nicht wohl unterschreiten, weil in zu engen Röhren die Gasbläschen sich nicht zu isoliren vermögen und die Flüssigkeit vor sich her schieben.

Die beschriebenen Schlangenapparate können von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig, Schillerstrasse 3, bezogen werden.

Freiberg, Sachsen, den 15. April 1882.

*) G. Lunge, Chemische Industrie 1881, p. 346.

Nachweis organischer Säuren im Phenol.

Von

Wilhelm Bachmeyer.

Während die gebräuchlichsten anorganischen Säuren im concentrirteren Zustande, selbst rauchende Salpetersäure, den wässerigen Auszug von Sapan- oder Brasilienholz auf Zusatz des ersten Tropfens entfärben, dann aber die rothe Färbung bei reichlicherem Zusatze ganz prägnant wieder hervortreten lassen, verhalten sich die organischen Säuren mit Ausnahme des Phenols insofern verschieden, als ein Ueberschuss der Säure die Farbe nicht wieder hervortreten lässt, sondern noch mehr entfärbt. Phenol macht, wie ich sagte, hiervon eine Ausnahme, indem es so recht seine Alkoholnatur geltend macht und die Farbe nur sehr wenig verändert. Ich habe in obiger Beziehung Essigsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Harnsäure, Benzoësäure, Hippursäure, Salicylsäure, Gerbsäure geprüft und bei allen diesen Entfärbung der Farbstofflösung dauernd wahrgenommen. Auch die Empfindlichkeit dieser Reactionen ist eine sehr weitgehende.

Es dürfte daher ein wässeriger Auszug von Rothholz dazu geeignet sein, jede Verunreinigung des Phenols durch andere organische Säuren entdecken zu können. Auch zur Unterscheidung von Salicylsäure und Phenol bei Abwesenheit anderer Säuren ist es geeignet, sowie zur Beurtheilung der beiläufigen Concentration der stärkeren Mineralsäuren.

Bamberg, chem. Laboratorium der Realschule.

Nachweis von Soda in Milch.

Von

Wilhelm Bachmeyer.

Nachdem das kaiserliche Gesundheitsamt ausgesprochen, dass ein Sodazusatz zur Milch als Verfälschung zu betrachten sei, hat die Frage des schnellen und sicheren Nachweises einer solchen Verfälschung für manche Kreise ein ganz ausgesprochenes Interesse. Preusse will nun den Sodazusatz dadurch nachweisen, dass er die Asche der Milch sowohl auf ihre alkalische Reaction als auch hinsichtlich ihres Gewichts

prüft. Ein höheres Gewicht der Milchasche als 0,89 %, sowie die ausgesprochen alkalische Reaction derselben soll auf eine Verfälschung durch Soda hinweisen. Soxhlet richtet sich mit Recht gegen diesen Nachweis, indem er einerseits darauf aufmerksam macht, dass auch die Asche normaler Milch deutlich alkalisch reagirt — wie es ja schon seit langer Zeit (siehe Lehrbuch der physiol. Chemie von Dr. Gorup-Besanez) feststeht, dass die Milchasche normale Carbonate der Alkalien enthält — andererseits hervorhebt, dass ein Zusatz von 1 *g* wasserfreier Soda den Procentsatz der Milchasche nur um 0,1 erhöht. Soxhlet hat nun in seinem Laboratorium durch A. Scheibe eine Methode ausarbeiten lassen, welche es ermöglicht, geringere Mengen wasserfreier Soda als 1 *g* per Liter sicher nachweisen zu können, da schon 1,5 *g* wasserfreie Soda der Milch auf das Liter zugesetzt einen deutlichen Seifengeschmack hervorbringt. Das Scheibe'sche Verfahren beruht nun darauf, dass Milchasche nicht mehr als 2 % Kohlensäure enthält, das kohlensaure Natrium aber 41,2 %, hat also das Einäschern der Milch und die quantitative Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Milchasche zur Voraussetzung. Da jedoch jede Ermittelung, die sich auf Aschenanalysen, namentlich quantitativer Art, stützt, zeitraubend sowie umständlich ist und ganz genaues correctes Arbeiten erfordert, so war ich bestrebt, ein Verfahren zu ersinnen, welches auch dem ungeübteren Chemiker beziehungsweise sogar dem Laien (Polizeiorganen) eine Handhabe bietet, einen Sodazusatz in der Milch ohne complicirte Apparate mit genügender Sicherheit bis zu 0,3 *g* per Liter wasserfreier Soda und noch darunter nachzuweisen. Hierzu schien mir eine Reaction geeignet, die ich im Jahrgang **20** dieser Zeitschrift pag. 234 angegeben habe, und die es ermöglicht, selbst geringe Mengen kaustischer Alkalien und normaler Alkalicarbonate noch sicher mit Tanninlösung nachweisen zu können. Nun enthält die Milch zwar freie Alkalien, die bekanntlich die Lösung des Caseïns bedingen, doch da ich die Bemerkung gemacht hatte, dass ein grösserer Zusatz von Tanninlösung die Reaction auf geringe Menge der Alkalien aufhebt oder sie wenigstens stark verzögert, so war ich der Ueberzeugung, dass diese Thatsache geeigenschaftet sein könnte, einen Nachweis von Soda in der Milch zu ermöglichen. Mein Schluss trog mich nicht; es lassen sich durch Tanninlösung Mengen von 0,3 *g* wasserfreier Soda per Liter in der Milch noch ganz sicher nachweisen.

Als Versuchsobjecte dienten mir 5 Milchproben, 1 Probe condensirter Milch, 1 Probe aus der hiesigen Milchkuranstalt und 3 Proben von Privaten, von deren Reellität ich überzeugt sein konnte.

Der Nachweis eines Sodazusatzes gelingt nun folgenderweise. Vor Allem muss die zu untersuchende Milch, wenn auch schwach, so doch alkalisch reagiren. Dies war bei meinen Milchproben durchaus der Fall und wird bei mit Soda versetzter Milch, wenn die Milch frisch zur Untersuchung kommt, um so eher der Fall sein. Die zu untersuchende Milch wird abgerahmt und je 15 *cc* derselben in flachen Gefässen (Porzellanschalen) ausgebreitet. Zur ersten Probe setzt man 3 *cc*, zur zweiten 5 *cc* und zur dritten 10 *cc* mässig starke Tanninlösung und lässt die Proben ruhig 8—12 Stunden an einem kühlen Orte stehen. Hierbei sei bemerkt, dass die Proben auch nach dem Tanninzusatz noch schwach alkalisch oder neutral reagiren müssen; sollte das nicht sein, so muss einer neuen Probe weniger Tanninlösung zugefügt werden. Meine Versuche haben mich belehrt, dass, wenn obige Bedingungen erfüllt sind, ein Sodagehalt von 0,3 *g* per Liter eine tief schmutzig blaugrüne Farbe erzeugt. Die Proben ohne Sodabeimengung zeigten nach 12—20stündigem Stehen höchstens ein fahles Grau. Ganz untrüglich wird der Nachweis dadurch, dass die schmutzig grünen Proben, mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure oder Salzsäure angesäuert, ein allerdings nur vorübergehendes Roth zeigen. Bei der Ausführung des Versuches sind obige Angaben wenigstens annähernd einzuhalten. Das Entnehmen mehrerer Proben unter Zusatz von verschieden viel Tanninlösung ist nicht gut zu umgehen, da die Schärfe der Reaction abhängt von der Concentration der Milch und deren Sodagehalt im Verhältniss zum Tannin. Ein grösserer Ueberschuss von Tannin vermag die Reaction bedeutend zu beeinträchtigen, ein zu geringes Quantum dagegen ist insofern nachtheilig, als der gebildete Farbstoff bei geringen Quantitäten durch die Butterkügelchen verdeckt wird. Die besten Resultate habe ich bei sämmtlichen Proben bei einem Zusatze von 3—5 *cc* Tanninlösung zu 15 *cc* Milch erhalten.

So zweckentsprechend es einerseits wäre, das Caseïn auszufällen, so empfiehlt sich dieses doch nicht. Durch Säuren darf eine Ausfällung nicht bewirkt werden aus mehrfachen, theilweise oben schon erwähnten Gründen. Säuren verhindern oder, falls es schwache sind, verzögern das Eintreten der grünen Färbung. Durch Lab oder Behandlung mit gestossenen Thonzellen (Hermann) das Caseïn und die Fettkügelchen

zu entfernen, kostet wenigstens im letzteren Falle Zeit, wodurch ein Sauerwerden begünstigt wird, und bringt auch, abgesehen davon, keinen Gewinn. Setzt man nämlich zu der von Fett und Caseïn befreiten Milch nun sehr wenig Tannin (1—3 Tropfen Lösung), wodurch die Empfindlichkeit der Reaction allerdings ausserordentlich gehoben würde, so nimmt auch die normale Milch bald die beschriebene Färbung an, setzt man jedoch wie oben zu 15 *cc* Filtrat 3—5 *cc* Tanninlösung, wodurch auch nach längerem Stehen in dem Filtrate reiner Milch keine Reaction eintritt, so lässt sich zwar ein Sodazusatz schneller nachweisen. weil keine Fettkügelchen den Zutritt der Luft hemmen und den gebildeten Farbstoff theilweise verdecken, man gewinnt jedoch nicht allzuviel. Diese Manipulation empfiehlt sich blos, wenn der erste Versuch Zweifel ergeben haben sollte, gewissermaassen zur Controle.

Da sich durch diese Methode zum mindesten noch 0,3 *g* wasserfreie Soda per Liter mit voller Sicherheit nachweisen lassen, so dürfte die Brauchbarkeit derselben genügend festgestellt sein. Bei sauer reagirender Milch jedoch muss die Soxhlet-Scheibe'sche Methode angewendet werden.

Bamberg, chem. Laboratorium der Realschule.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Dr. K. Broockmann.

Die gebräuchliche Art der Bestimmung der phosphorsauren Ammon-Magnesia, als pyrophosphorsaure Magnesia durch Glühen der getrockneten phosphorsauren Ammon-Magnesia, hat einige Fehlerquellen im Gefolge, die selbst bei peinlichster Sorgfalt beim Arbeiten nicht vermieden werden können. Dahin gehören: das Aufsteigen der phosphorsauren Ammon-Magnesia an den Glaswandungen, sowohl des Fällungsgefässes, wie des Trichters, so dass es mühsam ist, sie vollständig quantitativ auf's Filter zu bekommen, dann ist ein Verstäuben beim Einbringen in den Tiegel nicht ganz zu vermeiden, drittens ist man den Schwankungen des Filteraschengehaltes unterworfen.

Diese Fehlerquellen werden vermieden, wenn man den gut ausgewaschenen Niederschlag direct vom Filter, sowie die noch im Fällungsgefässe befindlichen Partikelchen, in Salpetersäure löst, die Lösung in einen gewogenen Tiegel bringt, zur Trockne verdampft und glüht. Hierdurch werden die erste Fehlerquelle und die dadurch hervorgebrachten Verluste vollständig umgangen, die zweite, sowie die letzte Fehlerquelle fallen selbstverständlich fort.

Mehrere behufs Controle dieses eingeschlagenen Weges angestellte Analysen haben bewiesen, dass die Uebereinstimmung der verschiedenen erhaltenen Resultate eine vorzügliche zu nennen ist, dass ferner die Zeitdauer bis zur Erlangung des Resultats geringer ist, da namentlich zeitraubende Manipulationen in Fortfall kommen und dass, wie es wohl erklärlich ist, da Verluste nicht eintreten, die Resultate stets um ein Geringes höher sind, als die nach der gebräuchlichen Methode erhaltenen Resultate.

Zur Ermittelung der Gerbsäure in Gerbmaterialien, Lohbrühen und Gerbstoffabfällen.

(Vorläufige briefliche Mittheilung.)

Von

A. Gawalovski.

Von allen zur Gerbstoffermittelung vorgeschlagenen Methoden geben jene die genauesten Resultate, welche es ermöglichen, die betreffende Gerbsäure in directem Wege zu bestimmen. Die Methode von Hammer, gleichsam ein Gerbeprocess im Kleinen, behagt dem Gerber am besten, weil selbe gleichsam seinem Berufe mundgerecht ist. Nichtsdestoweniger hat sie, ebenso wie die Fällungsmethoden von Müller, Fehling, Handtke, Löwenthal, Wildenstein, Risler-Beunat u. A. m. vielfache Mängel aufzuweisen. Die maassanalytischen Methoden namentlich sind um so unsicherer, je mehr der Gehalt an nicht gerbenden, aber mit fällbaren Nebenbestandtheilen (Nichtgerbstoffen) steigt.*) In dem langen Zeitraume meiner

*) Daher die ungemein divergirenden Resultate ein und desselben zur Untersuchung vorgelegten Gerbstoffes.

analytischen Praxis habe ich mich demnach nur mit jenen Methoden befreunden können, welche die Gerbstoffermittelung auf dem Wege der Gewichtsanalyse ermöglichen.

Von diesen aber wählte ich bei allen mir vorkommenden handelsgerichtlichen Fällen immer die von Fleck ausgearbeitete und von Sackur-Wolff für Gewichtsanalyse zurechtgelegte, nachher von Hager modificirte Methode, deren Wesenheit ich als den Lesern dieser Zeitschrift bekannt voraussetze. Hager ging von dem Grundsatze aus, dass die Fällung des Kupfertannats nur dann eine correcte ist, wenn man vorher eine möglichst reine Tanninlösung erzielt. Die Bestimmung des Gerbstoffgehaltes erfolgte aber schliesslich aus dem nach der Verbrennung resultirenden Kupferoxyde, indem selbes mit dem herkömmlichen Factor 1,304 multiplicirt wurde. Ich habe diese Fleck-Sackur-Wolff-Hager'sche Methode dahin rectificirt, dass ich das ausgeschiedene gerbsaure Kupferoxyd, gleichviel woher die extrahirte Gerbsäure stammt (ob von Galläpfeln, Fichtenrinde, Eichenrinde, Vallonea, Kino, Catechu etc. etc.), in einem vorher getrockneten Filtrum sammele, trockne, wiege, verbrenne und das Kupferoxyd von dem Gewichte des Kupfertannats abziehe.

Auf diese Weise erlange ich die richtige Ziffer für das Gewicht der durch Kupfer ausgefällten Gerbsäure (von beliebiger Provenienz) und demgemäss die verlässlichsten Procente an Gerbstoffgehalt in dem untersuchten Gerbstoffmateriale. Die Begründung meiner Methode werde ich später an diesem Orte in einer ausführlichen Abhandlung vorlegen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Ueber die wasseranziehende Kraft verschiedener hygroskopischer Substanzen hat W. Müller-Erzbach *) Versuche angestellt, die sich in der Ausführung von den von R. Fresenius **) und von H. C. Dibbits ***) früher mitgetheilten dadurch unterscheiden, dass die Luft nicht über die Absorptionsmittel gesaugt wurde, sondern dass je zwei der zu untersuchenden Substanzen zusammen in ein durch Quecksilber abgeschlossenes, oder in einer zugeschmolzenen Röhre befindliches, trockenes Luftvolumen gebracht wurden. Nach längerer Zeit wurde dann durch Wägung untersucht, ob der eine der Körper an den anderen Wasser abgegeben hatte.

Es ergab sich, dass unter diesen Verhältnissen 1) Phosphorsäureanhydrid, concentrirte Schwefelsäure und entwässertes Kalihydrat in der Anziehung zum Wasser keinen wesentlichen Unterschied zeigen und 2) dass Aetznatron und Chlorcalcium von geringem Wassergehalt sich in Bezug auf die Wasseranziehung wenig von einander unterscheiden, dass sie aber das Wasser nicht so fest binden, wie Phosphorsäureanhydrid oder Kali. Der Unterschied in der Spannung des Wasserdampfes über Phosphorsäureanhydrid und über fast wasserfreiem Chlorcalcium beträgt jedoch nur einen kleinen Bruchtheil eines Millimeters Quecksilberdruck.

Verbesserungen an Spectralapparaten. A. Rollett †) beschreibt unter dem Namen Polarispectromikroskop ein Instrument, das speciell zur Untersuchung mikroskopischer Objecte auf Doppelbrechung bestimmt ist, sich aber ausserdem zu allen anderen mikroskopischen Untersuchungen, bei denen eine Combination mit einem

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 1093; vom Verfasser eingesandt.

) Diese Zeitschrift **4, 177.

***) Diese Zeitschrift **15**, 121.

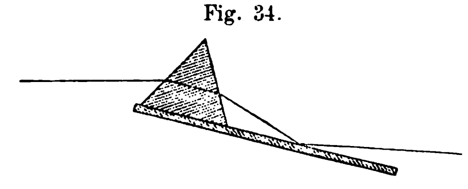
†) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **1**, 366.

Spectroskop nöthig ist, verwenden lässt. Es besteht aus einem gewöhnlichen Mikroskop, unter dessen Objecttisch ein kleines Spectroskop à vision directe angebracht ist, und unter diesem befindet sich noch ein polarisirendes Prisma. Ueber dem Ocular des Mikroskops ist als Analysator ein zweites Polarisationsprisma angebracht. Für den speciellen Zweck der Untersuchung auf Doppelbrechung wird noch ein feines Glimmerblättchen eingeschaltet. Auf die Details der Anwendung und Wirkung des Apparates kann ich hier nicht näher eingehen.

In derselben Abhandlung macht der Verfasser noch darauf aufmerksam, dass man bei solchen Apparaten, bei denen ein Spectroskop in dem Ocular des Mikroskopes angebracht ist und die sich besonders zur Untersuchung des Absorptionsspectrums mikroskopischer Objecte eignen, das Object nicht so eingestellt werden darf, dass man ein deutliches Bild desselben sieht, sondern etwas höher oder tiefer, so dass auf den Spalt nur das Licht auffällt, welches den Körper durchdrungen hat, ohne dass sich die Strahlen in der Ebene des Spaltes zu einem scharfen Bilde vereinigen, dessen Contouren nur störend auf die Spectralbeobachtung wirken können.

Ein geradsichtiges Prisma erhält man nach Fr. Fuchs*) durch Combination eines gleichseitigen Glasprismas mit einem hinreichend langen Metallspiegel, an dessen einem Ende das Prisma mit einer seiner Flächen aufgesetzt wird. Die Lichtstrahlen von mittlerer Brechbarkeit treten dann in der durch die Fig. 34 angedeuteten Weisse parallel zur Einfallsrichtung wieder aus dem Apparate aus, während die anders gefärbten Strahlen mehr oder weniger abgelenkt werden.

Fig. 34.



A. Ricco**) hat zwei ähnliche Vorrichtungen angegeben, bei denen der Metallspiegel durch ein total reflectirendes Prisma ersetzt ist. Dieselben sind in Fig. 35 und 36 auf S. 556 dargestellt und daraus wohl ohne weiteres verständlich.

W. Wernicke***) empfiehlt zur Erlangung von starker Dispersion, grosser Lichtstärke und geringer Veränderlichkeit des Spectrums bei

*) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1, 352.

**) Zeitschrift für Instrumentenkunde 2, 105.

***) Zeitschrift für Instrumentenkunde 1, 353.

Temperaturveränderungen Flüssigkeitsprismen, die mit Methylsalicylsäure oder noch besser mit Zimmtsäureäthyläther gefüllt sind, da diese beiden Substanzen die Vortheile des Schwefelkohlenstoffs oder der anderen vorgeschlagenen Flüssigkeiten bieten, ohne dabei gegen Temperatureinflüsse empfindlich zu sein, oder durch Einwirkung von Licht und Luft sich erheblich zu ändern. Die Hohlprismen setzt Wernicke aus zwei

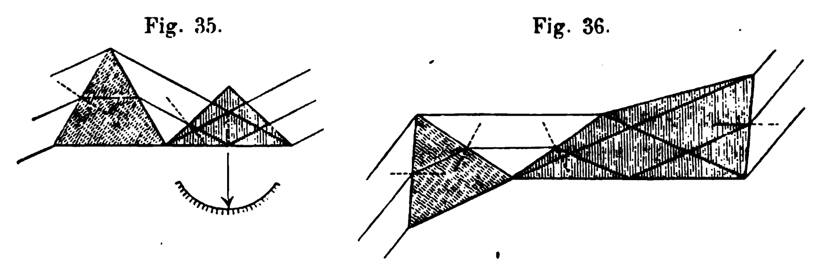


Fig. 35. Fig. 36.

Crownglasprismen und vier Spiegelglasplatten zusammen und zwar so, dass das Licht nur durch die Flüssigkeit und die Crownglasprismen hindurchgeht. Letztere sind für Spectroskope à vision directe*) so gewählt, dass ihre äusseren Flächen parallel stehen, bei Apparaten ohne gerade Durchsicht bilden sie einen Winkel, dessen Spitze nach derselben Seite liegt, wie die Spitze des Flüssigkeitsprismas. **)

H. Goltzsch***) gibt ein Spectroskop mit constanter Ablenkung an, d. h. ein Instrument, bei dem man von dem in bestimmter Richtung eintretenden Licht jede beliebige Farbe in einer bestimmten Richtung wieder austreten lassen kann. Es wird dies dadurch erreicht, dass ein System von drehbaren Prismen angewandt wird, deren Bewegung sich durch einen einfachen Handgriff regeln lässt. In Bezug auf die Einzelheiten muss ich auf das Original verweisen.

G. G. Stokes†) hat eine Vorrichtung construirt, um zwei Spectren, die man vergleichen will und die durch die verschiedenen Hälften des

---

*) In diesem Falle muss der Brechungsindex für Strahlen mittlerer Brechbarkeit bei dem Crownglas und der Flüssigkeit gleich gross sein, eventuell kann man durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Alkohol kleine Unterschiede ausgleichen.

) Vergleiche auch die von Zenger vorgeschlagene Einrichtung eines Hohlprismas diese Zeitschrift **21, 242.

***) Carl's Repertorium für Experimentalphysik **18**, 188.

†) Proceedings of the roy. soc. **31**, 470. — Beibl. z. d. Ann. der Chemie u. Physik **5**, 360.

Spaltes entworfen werden, genau auf einander einzustellen. Ich kann hier gleichfalls nur auf dieselbe aufmerksam machen.

F. Miller*) schlägt vor, statt der gewöhnlich etwas verschwommenen, auf photographischem Wege verkleinerten Scala bei den Spectralapparaten eine etwas grössere Scala anzuwenden, die in eine auf einer Glastafel aufgetragene undurchsichtige Lackschicht eingeritzt ist und von der man mit Hülfe einer Convexlinse ein verkleinertes Bild im Brennpunkt der Objectivlinse des Scalenrohres (also an der Stelle, wo sich sonst die photographirte Scala selbst befindet) entwirft.

Vorschläge zur Construction von Spectrophotometern hat Fr. Fuchs**) gemacht. Dieselben beruhen auf Principien, die etwas von dem abweichen, welches der Verfasser zur Construction seines in dieser Zeitschrift **20,** 254 besprochenen Instrumentes benutzte. Da sie aber alle nur Andeutungen sind und deshalb in der jetzigen Form noch nicht direct verwendbar, so kann ich hier nur auf dieselben hinweisen.

Ebenso kann ich eine Arbeit von J. Macé de Lépinay und W. Nicati***) über die Vergleichung der Helligkeit verschiedener Theile eines Spectrums, sowie einige Vorschläge von A. Crova†) zur photometrischen Vergleichung verschieden gefärbter Lichtquellen nur erwähnen.

Ueber das Phenacetolin, einen von Paul Degener vorgeschlagenen Indicator, habe ich in dieser Zeitschrift **21,** 100 berichtet. Bei der Beschreibung des Verhaltens des Körpers zu Säuren, ätzenden und kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden sind in Folge eines Missverständnisses ††) einige nicht unerhebliche Fehler untergelaufen. Ich bin auf dieselben aufmerksam geworden durch die ausführlicheren Angaben, welche Lunge†††) gelegentlich seiner Untersuchung über die Anwendung des Körpers zur Titrirung von Aetznatron neben kohlensaurem Natron gemacht hat, und will nun zunächst die falschen Angaben berichtigen.

Das Phenacetolin wird durch ätzende Alkalien und alkalische

---

*) Zeitschrift für Instrumentenkunde **2,** 29.

) Zeitschrift für Instrumentenkunde **1, 349.

***) Ann. de chim. et de phys. [5. sér.] **24,** 289.

†) Compt. rend. **93,** 512.

††) Es stand mir zur Bearbeitung damals nur die sehr kurze Notiz der Chemiker-Zeitung **5,** 400 zur Verfügung.

†††) Chem. Industrie 1881, Nr. 11 und 1882, Nr. 3; vom Verfasser eingesandt.

Erden kaum merklich gelblich gefärbt; mit den kohlensauren Salzen bildet es eine sattrothe Verbindung, die bei den Alkalien löslich, bei den Erdalkalien in Wasser unlöslich ist. Mit Säuren färbt sich das Phenacetolin deutlich goldgelb.*) Wenn man demnach z. B. zu einer Lösung, die kohlensaures Natron neben Aetznatron enthält, ein wenig von dem Indicator setzt, so wird die Flüssigkeit kaum gelblich gefärbt; lässt man nun Säure zufliessen, so wird die Flüssigkeit, so lange noch Aetznatron vorhanden ist, vorübergehend rosa und beim Schütteln immer wieder sofort farblos. Sobald aber keine freie Basis, sondern nur noch kohlensaures Salz vorhanden ist, bleibt die schwach rothe Farbe bestehen.**) Die bis zu diesem Punkte verbrauchte Säuremenge entspricht dem Aetznatron. Setzt man noch mehr Säure zu, so wird die Farbe der Flüssigkeit erst noch dunkler roth, dann gegen Ende gelbroth und geht, sobald alles Carbonat neutralisirt ist, in reines Goldgelb über. Die nun weiter verbrauchte Säuremenge entspricht dem kohlensauren Salz. Ein directes Titriren von kohlensäurefreiem Alkali mit Säure wird jedenfalls weniger gut gelingen, weil die charakteristische rothe Farbe nicht oder nur momentan auftreten kann.

Lunge empfiehlt in seiner ersten Mittheilung das Phenacetolin sehr zur Titrirung von Aetznatron neben kohlensaurem Natron; in der zweiten Mittheilung urtheilt er etwas weniger günstig und empfiehlt es nur für solche Fälle, wo keine zu kleinen Mengen von kohlensaurem Natron vorhanden sind. Er gibt bei dieser Gelegenheit auch an, dass der Indicator sich dem Schwefelnatrium gegenüber ebenso wie gegen kohlensaures Natron verhält und dass er durch Ammoniak ebenfalls sofort roth wird.

---

*) In der Chemiker-Zeitung ist an der angeführten Stelle über das Titriren von ätzenden Alkalien und alkalischen Erden neben den kohlensauren Salzen nur angegeben: „Die Endreaction beim Titriren — momentanes gänzliches Verschwinden der rothen Färbung, nicht blosses Erblassen — ist nach einiger Uebung leicht und sicher zu erkennen.“ Ich hatte daraus geschlossen, dass die kaustischen Verbindungen die Rothfärbung hervorriefen, während die Carbonate ohne Einfluss auf den Indicator seien. Wie man aus dem Text ersieht, findet in Wirklichkeit gerade das Umgekehrte statt. W. F.

**) Bei Gegenwart alkalischer Erden, deren Carbonate durch die Säure nicht sofort angegriffen werden, verschwindet, wenn die freie Basis gerade neutralisirt ist, die erst entstandene Rothfärbung bei Zusatz von etwas Säure momentan gänzlich, tritt aber nach kurzer Zeit wieder auf.

Ueber die Anwendbarkeit des Phenolphtaleïns als Indicator *) hat K. Tumsky**) Versuche angestellt, aus denen er schliesst, dass der genannte Indicator weniger empfindlich sei, wie Lackmus und sogar durch Ammoniakdämpfe und verdünnte Lösungen von kohlensauren Alkalien nicht verändert werde.

O. Miller***) erklärt demgegenüber auf Grund von Versuchen von S. Prochorow und P. Wisocky das Phenolphtaleïn, wenn es rein ist, als einen sehr guten Indicator, während es in unreinem Zustande sich dazu nicht eignet. Ebenso lässt es sich nicht zur Herstellung eines Reagenspapiers verwenden

Zur Bereitung einer empfindlichen Lackmustinctur hat M. Kretzschmar†) vor einiger Zeit eine Methode angegeben, die auf der Reindarstellung des Azolitmins beruht.

Fr. Stolba††) empfiehlt nun folgende, auf das gleiche Princip gegründete Methode: Gewaschene Leinwand oder ebensolcher Baumwollenstoff wird mit gewöhnlicher Lackmustinctur getränkt, sodann in fünf- bis zehnprocentige Schwefelsäure getaucht. Der Lackmusfarbstoff schlägt sich sofort auf der Faser nieder. Wird nun der Stoff zuerst mit gewöhnlichem, dann mit destillirtem Wasser gewaschen, bis sich dieses nicht mehr färbt, sodann in destillirtes, mit einigen Tropfen sehr schwacher Aetzlauge versetztes Wasser getaucht, so löst sich das Azolitmin sofort und die Lösung färbt sich schön dunkelblau. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird die Lösung alsdann vorsichtig neutralisirt.

Zur Herstellung von metallischem Kupfer zur Elementaranalyse empfiehlt Th. Weyl†††) die Reduction von Kupferoxyd mit Hülfe von dampfförmiger Ameisensäure, da man dabei sicher die vielfach als Fehlerquelle bezeichnete Verdichtung von Wasserstoff auf dem Kupfer vermeidet. Der Verfasser erhitzt das in einem Verbrennungsrohr befindliche Kupferoxyd mässig und leitet dann die Dämpfe von Ameisensäure darüber, die er in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen zum Sieden erhitzt. Dieses ist mit dem Verbrennungsrohr durch ein kurzes weites

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **16**, 332 und **21**, 102.

) Z. rusk. chim. obsc. **12, 358. — Chem. Centralblatt [3. F.] **12**, 26.

***) Z. rusk. chim. obsc. **12**, 461. — Chem. Centralblatt [3. F.] **12**, 137.

†) Diese Zeitschrift **19**, 341.

††) Listy chem. **6**, 7. — Chem. Centralblatt [3. F.] **12**, 770.

†††) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 1139.

Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase verbunden*) welches, um eine Condensation der Ameisensäure zu verhindern, vor und während des Durchstreichens der Dämpfe auf etwa 100° erhitzt wird.

Wenn die Reduction beendet ist, leitet man etwa 20 Minuten lang einen starken Strom trockner Kohlensäure über das nun stärker erhitzte Kupfer und bewahrt es dann in derselben gut zu verschliessenden Röhre zum Gebrauch auf. Wenn es nicht lange nach der Darstellung verwandt wird, so ist ein nochmaliges Erhitzen vor dem Einfüllen in das Verbrennungsrohr nicht nöthig.

Eine auf ähnlichem Princip beruhende Methode zur Reduction von Kupferdrahtnetzspiralen, die sich durch ihre ausserordentliche Einfachheit auszeichnet, ist, wie mir von verschiedenen Seiten mitgetheilt wurde, in den Universitäts-Laboratorien zu München und zu Genf in Gebrauch. Man glüht die Spirale über dem Gebläse und lässt sie noch glühend in ein Reagensglas fallen, das 2—3 Tropfen Methylalkohol enthält. Dieser wird in Dampf verwandelt und bewirkt vollständige Reduction. Nach dem Erkalten trocknet man die Spirale bei 140°. Statt des Methylalkohols lässt sich wohl auch Aethylalkohol verwenden, dagegen soll z. B. Aether oder Essigsäure zur Reduction nicht geeignet sein.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Ueber das Spectrum des Magnesiums haben G. D. Liveing und J. Dewar**) eingehende Untersuchungen ausgeführt, bezüglich deren ich mich mit dem Hinweis auf die Originalabhandlung begnügen muss.

Ein empfindliches Reagenspapier auf gasförmiges Ammoniak hat Gustav Kroupa***) angegeben.

Löst man Fuchsin in Wasser und setzt verdünnte Schwefelsäure zu, so geht die rothe Farbe der Lösung in gelbbraun über. Mit einer

*) Der Kolben und die Verbrennungsröhre dürfen nicht mit Kautschukstopfen, sondern nur mit Korkstopfen verschlossen sein.

) Proc. Roy. Soc. **32, 189. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **6**, 96.

***) Chemikerzeitung **5**, 952.

solchen nicht zu stark verdünnten Lösung werden Papierstreifen von ungeleimtem Papier getränkt; diese erscheinen nach dem Trocknen schön gelb gefärbt, nehmen jedoch unter dem Einfluss gasförmigen Ammoniaks eine dauerhafte carmoisin-rothe Färbung an. Es ist rathsam, das Papier in getrocknetem Zustande anzuwenden, weil es sich beim Befeuchten bläulich färbt und dann der Uebergang von Gelb in Roth nicht mehr so charakteristisch eintritt. Es sollen sich nach den Versuchen des Verfassers noch 0,0005 *g* Salmiak ensprechende Mengen von Ammoniak nachweisen lassen.

Das Papier ist in einem verschlossenen Glase aufzubewahren, doch hält es sich auch so nicht sehr lange, da es leicht brüchig wird.

Die Löslichkeit des Strontianhydrats in Wasser bei verschiedenen Temperaturen haben C. Scheibler und D. Sidersky*) bestimmt. Die Versuche wurden mit krystallisirtem Strontianhydrat, Sr O, HO + 8 aq., ausgeführt; aus der von den Verfassern aufgestellten Tabelle greife ich folgende Werthe heraus:

Temperatur	Gewichtstheile Sr O in 100 Gewichtstheilen der Lösung
0 °C.	0,35
20 «	0,69
40 «	1,48
50 «	2,13
65 «	3,74
75 «	5,29
85 «	9,08
101,2 «	19,34

Zur Trennung der Magnesia von Kalk, Eisenoxyd und den Alkalien hat H. Hager**) eine Methode mitgetheilt, welche auf folgenden Eigenschaften der oxalsauren Magnesia beruht.

Behandelt man 1 *g* Magnesia mit 80 *cc* kalter 5 procentiger Oxalsäure, so erhält man eine klare Lösung, welche sich beim Stehen allmählich trübt und aus der sich beim Kochen alle Magnesia als oxalsaures Salz abscheidet. Ein sehr geringer Theil des so gefällten Niederschlags geht beim Erkalten der Flüssigkeit wieder in Lösung über.

---

*) Scheibler's neue Zeitschrift für Rüben-Zucker-Industrie **7**, 257. — Chem. Centralbl. [3. F.] **13**, 33.

) Pharm. Centralhalle **22, 224.

Wird die Magnesia mit der zehnfachen Menge Glycerin vermischt in Oxalsäure gelöst, so schlägt sich beim Stehen in der Kälte keine oxalsaure Magnesia nieder; die Gegenwart des Glycerins beeinträchtigt jedoch die Fällbarkeit der oxalsauren Magnesia durch Kochen nicht. Genau dasselbe Verhalten, welches die unter Zufügen von Glycerin in Oxalsäure gelöste Magnesia zeigt, ergibt sich auch für eine mit Glycerin, oxalsaurem Ammon und Oxalsäure versetzte Lösung eines Magnesiasalzes.

Zur Trennung des Kalks von der Magnesia, wenn beide Basen als kohlensaure Salze vorliegen, vermischt der Verfasser die fein gepulverte Substanz mit ungefähr der zehnfachen Menge Glycerin und etwas Wasser, dann mit der 40- bis 50fachen Menge 5procentiger Oxalsäurelösung. Hierdurch werden Kalk und Magnesia in die oxalsauren Salze umgewandelt; der oxalsaure Kalk bleibt ungelöst zurück, während die oxalsaure Magnesia in Lösung übergeht. Nach halbstündigem Stehen sammelt man den oxalsauren Kalk auf einem Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und bestimmt ihn in gewohnter Weise. Das Filtrat wird in einem Kolben 5 bis 8 Minuten lang gekocht, die gefällte oxalsaure Magnesia kochend heiss abfiltrirt, getrocknet und als Magnesia gewogen. *)

In einer Kalk- und Magnesiasalze enthaltenden Lösung führt man die Trennung in der Art aus, dass man die Flüssigkeit zunächst mit Glycerin versetzt, nach geschehenem Mischen eine genügende Menge oxalsaures Ammon zufügt, mit Oxalsäure stark ansäuert und im Uebrigen wie besprochen verfährt.

Neben Eisenoxyd kann man die Magnesia als oxalsaures Salz fällen, indem man die Lösung mit Glycerin, oxalsaurem Ammon und Oxalsäure versetzt und kocht. Um im Filtrate dann das Eisenoxyd zu bestimmen, erhitzt man mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammon zum Sieden, dampft zur Trockne ein, zieht das Glycerin mit Weingeist aus, behandelt den unlöslichen Rückstand mit heissem ammoniakhaltigem Wasser und sammelt das sich ergebende Eisenoxydhydrat auf einem Filter.

Zur Trennung der Magnesia von den Alkalien **) wird die Salzlösung direct mit oxalsaurem Ammon und Oxalsäure gekocht und kochend heiss filtrirt.

Eine Beurtheilung, ob in der gebrannten oder kohlensauren Magnesia der Gehalt an Kalk eine gewisse Grenze übersteigt, ist nach den Erfahrungen des Verfassers in folgender Weise möglich:

---

*) Vergl. Classen, diese Zeitschrift **18**, 374.

) Vergl. Classen, diese Zeitschrift **18, 373.

0,1 *g* der gebrannten oder 0,25 *g* der kohlensauren Magnesia werden in einem Reagenscylinder mit 10 *cc* 5 procentiger Oxalsäurelösung kräftig umgeschüttelt. Völlig reine Präparate lösen sich in der ersten Minute und bleibt die Lösung auch weitere 5 Minuten klar; bei Gegenwart von Kalk ist die Flüssigkeit trübe. In letzterem Fall gibt man die agitirte trübe Flüssigkeit in einen 1,25 *cm* weiten Reagenscylinder und versucht durch die gegen das Licht gehaltene Flüssigkeitssäule auf Papier befindliche 1 *mm* breite Tintenstriche zu erkennen. Gelingt dies noch, so beträgt die Menge des Kalks in der gebrannten Magnesia nicht mehr als 0,25 %, in der kohlensauren Magnesia nicht mehr als 0,1 %.

Ueber die Erkennung des Kobalts neben Eisen und Nickel. Zur quantitativen Bestimmung minimaler Mengen von Kobalt hat C. H. Wolff*) das überaus charakteristische Absorptionsspectrum der mehr oder minder intensiv blauen Lösung empfohlen, welche man erhält, wenn man eine möglichst neutrale, alkoholische Lösung von Kobaltchlorür oder salpetersaurem Kobaltoxydul mit einer alkoholischen Rhodanammoniumlösung versetzt.

Um dieses Verfahren zum Nachweis des Kobalts neben Eisen und Nickel anwenden zu können, combinirt es Hermann W. Vogel**) mit der Trennungsmethode von Clemens Zimmermann,***) welche darauf beruht, dass neutrales kohlensaures Natron aus einer Lösung, die Nickel und Kobalt als Rhodanür, Eisen als Rhodanid enthält, nur das Eisen als Oxydhydrat fällt.

Zur Ausführung versetzt Vogel die zu prüfende Lösung, welche das Eisen als Oxyd enthalten muss, mit Rhodanammonium im Ueberschuss, dann mit kohlensaurem Natron, bis die blutrothe Farbe des Eisenrhodanids verschwunden ist, filtrirt und schüttelt das Filtrat im Reagensrohr mit einer Mischung von gleichen Volumtheilen Amylalkohol und Aether. Diese Mischung nimmt das Kobaltrhodanür aus der wässerigen Lösung auf und scheidet sich als blaue auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmende Schicht ab.†) Ist Nickel zugegen, so erscheint die

*) Diese Zeitschrift **18**, 38.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **12, 2313; vom Verfasser eingesandt.

***) Liebig's Annalen d. Chemie **199**, 1. — Diese Zeitschrift **20**, 414.

†) Aether allein extrahirt das Kobaltrhodanür nur ungenügend aus der wässerigen Lösung, besser Amylalkohol, weitaus am besten wirkt jedoch die Mischung beider.

alkoholisch-ätherische Flüssigkeit nicht blau, sondern grün. Beobachtet man nun, am besten im Reagensrohr, das Absorptionsspectrum der alkoholisch-ätherischen Lösung, so offenbart sich die Gegenwart von Kobalt durch den Absorptionsstreif zwischen C und D, welcher namentlich bei Lampenlicht schön hervortritt. Die Beobachtung stellt man am besten mit dem von Vogel beschriebenen Universalinstrument *) an. Als Beleg für die Empfindlichkeit der Reaction führt der Verfasser an, dass es ihm gelungen sei, den Gehalt an Kobalt in zwei Mischungen nachzuweisen, von denen die eine auf 400 Theile Eisenchlorid einen Theil Kobaltchlorür, die andere auf 200 Theile Nickelchlorür einen Theil Kobaltchlorür enthielt. Das besprochene Verfahren soll an Empfindlichkeit die früher von Vogel **) angegebene Spectralreaction auf Kobalt weitaus übertreffen, so dass sich mit Hülfe desselben noch Mengen von Kobalt erkennen lassen, welche man früher vergeblich nachzuweisen suchte.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Arsen im Schwefel hat Heinr. Schäppi ***) eine Methode veröffentlicht.

Den möglichst fein gepulverten Schwefel †) übergiesst man, um Chlorcalcium und schwefelsauren Kalk auszuziehen und Schwefelcalcium zu zersetzen, mit heissem Wasser, welchem man einige Tropfen Salpetersäure zufügt, digerirt, filtrirt und wäscht aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Den so vorbereiteten Schwefel behandelt man weiter $^{1}/_{4}$ Stunde lang mit Wasser von 70 bis 80° C. unter Zusatz weniger Tropfen reinen concentrirten Ammoniaks. Die ammoniakalische Lösung, welche alles Schwefelarsen enthält, wird nun mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und auf diese Weise aller im Schwefelarsen vorhandene Schwefel als Schwefelsilber gefällt. Zur Bestimmung des so niedergeschlagenen Schwefelsilbers säuert man die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure an, sammelt das Schwefelsilber auf einem Filter, löst es in heisser Salpetersäure, gibt zu der Lösung Salzsäure und wägt das gefällte Chlorsilber. Es entsprechen dann 3 Aequivalente Chlorsilber 1 Aequivalent Dreifach-Schwefelarsen.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 1428. — Diese Zeitschrift **17**, 187.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **8, 1533. — Diese Zeitschrift **15**, 330.

***) Chemische Industrie **4**, 409.

†) Ungefähr 10 *g*.

Für technische Zwecke lässt sich in der ammoniakalischen Lösung des Schwefelarsens der an Arsen gebundene Schwefel und somit auch dieses volumetrisch mit Silberlösung ermitteln.

Man neutralisirt die ammoniakalische Lösung sehr sorgfältig mit verdünnter Salpetersäure unter Zuhülfenahme von Dimethylanilinorange*) als Indicator, verdünnt stark und titrirt mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit neutralem chromsaurem Kali auch nach einigen Secunden nicht mehr gelb bleibt, sondern sich bräunt.

1 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung zeigt 0,0041 *g* Dreifach-Schwefelarsen an.

Die Methode Schäppi's setzt voraus, dass alles Arsen als Schwefelarsen zugegen ist und dass sich in dem Ammoniak neben Dreifach-Schwefelarsen kein Schwefel löst.

Wie H. Hager**) mitgetheilt hat, kommt das Arsen auch als arsenige Säure im Schwefel vor, in dieser Form würde es bei Anwendung des dem eben besprochenen Verfahrens der Bestimmung entgehen.

Nach den Versuchen R. E. O. Puller's***) ist der Schwefel, wenigstens unter gewissen Verhältnissen, in einer Auflösung von Schwefelarsen in Ammon etwas löslich. Sollte die ammoniakalische Lösung des Schwefelarsens auch hier Schwefel aufnehmen, so würde die Methode Schäppi's zu hohe Werthe liefern.

Zur Bestimmung der Wolframsäure neben Alkalien. Wolcott Gibbs†) hat gelegentlich seiner Untersuchungen der zusammengesetzten anorganischen Säuren die von Berzelius††) zuerst angegebene Trennungsmethode etwas abgeändert.

Er fügt zu der heissen, schwach salpetersauren Lösung der wolframsauren Alkalisalze salpetersaures Quecksilberoxydul in geringem Ueberschuss, dann Quecksilberoxyd,†††) bis das gelbe wolframsaure Quecksilberoxydul eine röthliche Farbe annimmt, welche auch nach dem Kochen nicht verschwindet. Das Aufkochen vor der Filtration bewirkt, dass sich der Niederschlag rasch absetzt und leicht filtriren und auswaschen

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 341.

) Pharm. Centralh. **15, 149; diese Zeitschrift **13**, 346.

***) Diese Zeitschrift **10**, 49.

†) American Chemical Journal **1**, 219.

††) Vergl. H. Rose, Handbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl., vollendet von R. Finkener. Bd. II., pag. 346.

†††) Dargestellt durch Fällen von Quecksilberchlorid mit Natronlauge.

lässt. Der getrocknete Niederschlag wird durch vorsichtiges Erhitzen in Wolframsäure übergeführt.

Da der Niederschlag von wolframsaurem Quecksilberoxydul sehr voluminös ist und so das Vorhandensein nicht zu grosser Mengen Wolframsäure bedingt, hat der Verfasser weiter folgendes Verfahren — aber als weniger empfehlenswerth — mitgetheilt, welches die Abscheidung des wolframsauren Quecksilberoxyduls in compacter Form ermöglicht.

Man dampft nach der Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ohne Zusatz von Quecksilberoxyd auf dem Wasserbad zur Trockne und erwärmt, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Das so erhaltene wolframsaure Quecksilberoxydul hat die unangenehme Eigenschaft, dass es sehr fest an den Gefässen, einerlei ob aus Glas, Porzellan oder Platin, haftet und sich nur sehr schwierig zu weiterer Behandlung entfernen lässt.

Jules Lefort*) führt die Bestimmung der Wolframsäure so aus, dass er die mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung des wolframsauren Salzes mit einem geringen Ueberschuss einer wässerigen Auflösung von essigsaurem oder schwefelsaurem Chinin fällt. Der entstehende weisse Niederschlag setzt sich beim Stehen ab und kann auf einem Filter gesammelt mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Den getrockneten Niederschlag gibt man in einen Platintiegel, glüht ihn und befeuchtet den Rückstand nach und nach tropfenweise mit Salpetersäure, um alles Chinin zu zerstören. Die nach neuem Glühen zurückbleibende Wolframsäure wird gewogen.

Die Methode soll genaue Resultate liefern.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure. R. Finkener**) hat eine Methode veröffentlicht, welche eine directe Berechnung des Phosphorsäuregehaltes aus dem Gewicht des phosphormolybdänsauren Ammonniederschlags erlaubt.

Bei der Fällung der Phosphorsäure sind folgende Bedingungen einzuhalten:

1. Die Lösung muss eine genügende Menge freier Salpetersäure enthalten.***)

*) Journal de pharmacie et de chimie, September 1881. — Chem. News **45**, 57.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11, 1638.

***) Die Menge der freien Salpetersäure muss ausreichen, um unter denselben Bedingungen bei Abwesenheit von Phosphorsäure die Entstehung eines Niederschlags zu verhindern.

2. Mindestens das vierfache Volumen der zu fällenden Phosphorsäurelösung muss an Molybdänlösung *) zugefügt werden und darf die Phosphorsäure höchstens zwei Drittel der zugesetzten Molybdänsäure zu ihrer Bindung erfordern. **)

3. In je 100 *cc* der nach Zusatz der Molybdänlösung resultirenden Flüssigkeitsmenge werden 25 *g* salpetersaures Ammon aufgelöst. ***)

Den Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon filtrirt man nach 12stündigem Stehen ab und wäscht ihn nach dem Vorschlag von Richters †) mit einer 20 procentigen Lösung von salpetersaurem Ammon aus; um der möglichen Abscheidung eines schwerlöslichen molybdänsauren Ammonsalzes vorzubeugen, vermischt man zu Anfang die Waschflüssigkeit mit etwa $^1/_{30}$ Volumen Salpetersäure. Das Auswaschen ist beendet, wenn die ablaufende Lösung durch Ferrocyankalium nicht mehr sofort gefärbt wird.

Die Ueberführung des Niederschlags in eine zum Wägen geeignete Verbindung von constanter Zusammensetzung schreibt der Verfasser folgendermaassen vor:

»Nach Entfernung des grössten Theils des salpetersauren Ammons durch etwas Wasser spritzt man den Inhalt des Filters in einen gewogenen Porzellantiegel, löst das dem Papier Anhaftende in etwas warmem, verdünntem Ammoniak auf, concentrirt diese Lösung durch Eindampfen, setzt Salpetersäure im Ueberschuss hinzu, bringt diese Lösung schnell in den Porzellantiegel, entfernt die Flüssigkeit durch Abdampfen und darauf das salpetersaure Ammon durch gelindes Erhitzen über einer durch Drahtnetze abgekühlten Flamme. Die beendigte Verflüchtigung des salpetersauren Ammons lässt sich daran erkennen, dass ein frisch aufgelegtes Uhrglas nicht mehr beschlägt. Eine Zersetzung des phosphormolybdänsauren Ammons findet dabei, wenn unnöthig hohe Temperatur vermieden wird, nur in so weit statt, als das Krystallwasser ausgetrieben und ein Theil des basischen Wassers durch Ammon ersetzt

*) Die von Finkener angewandte Lösung enthielt im Liter 33 *g* MoO_3, 141 *g* NO_5 und 19,4 *g* NH_3.

**) Nach den Versuchen des Verfassers enthalten die Niederschläge von phosphormolybdänsaurem Ammon Phosphor- und Molybdänsäure stets in dem constanten Verhältniss 1 : 24.

***) Auf den günstigen Einfluss des salpetersauren Ammons bei der Abscheidung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung hat zuerst Richters (diese Zeitschrift **10**, 470) hingewiesen.

†) Diese Zeitschrift **10**, 471.

wird. Der Rückstand ist hygroskopisch und muss deshalb nach dem Erkalten über concentrirter Schwefelsäure im bedeckten Tiegel schnell gewogen werden. Nochmaliges Durchtränken desselben mit salpetersaurem Ammon u. s. w. ändert das Gewicht nur unbedeutend, etwa um 0,1 % «.

Dieser Rückstand soll nach den Angaben des Verfassers 3,794 % Phosphorsäure enthalten. Quantitative Belege führt Finkener nicht an.

O. Hehner*) macht der Methode Finkener's den Vorwurf, dass beim Erhitzen des Abdampfungsrückstandes eine Reduction der Molybdänsäure stattfände. Er**) empfiehlt zur Bestimmung der Phosphorsäure aus der Menge des phosphormolybdänsauren Ammons ein Verfahren, das in seiner Anwendung zur Bestimmung von Spuren Phosphorsäure im Trinkwasser in dieser Zeitschrift **20**, 292 besprochen ist.

Hehner fällt die concentrirte phosphorsäurehaltige Flüssigkeit mit 5procentiger Molybdänsäurelösung, filtrirt nach 10stündigem Erwärmen auf 30 bis 35° C., wäscht den Niederschlag mit 45procentigem Alkohol***) aus und löst ihn in Ammoniak. Dampft man nun die ammoniakalische Lösung ein, indem man fortwährend für einen Ueberschuss von Ammoniak sorgt, so bleibt nach dem Trocknen bei 100° C. ein Rückstand, welcher 3,295 % Phosphorsäure enthält. Da aber ein solcher Rückstand von molybdänsaurem und phosphorsaurem Ammon beim Trocknen leicht weiter Ammon verliert, so zieht Hehner vor, ihn durch wiederholtes Abdampfen mit kleinen Quantitäten Wasser in saures molybdänsaures und phosphorsaures Ammon überzuführen. Der sich dann ergebende Rückstand, bei 100° C. getrocknet, enthält 3,509 % Phosphorsäure.

Die mitgetheilten Resultate sind sehr zufriedenstellend, wie folgende Belege zeigen:

Angewandt PO_5	Gefunden PO_5
0,0116 *g*	0,0116 *g* †)
0,0222 «	0,0223 « ††)

Albert Atterberg†††) hat die Bedingungen festgestellt, unter welchen eine möglichst rasche und zugleich

*) The Analyst **4**, 29.

) The Analyst **4, 23.

***) 1 Theil phosphormolybdänsaures Ammon erfordert zu seiner Lösung 13513 Theile 45procentigen Alkohol.

†) Mittel von 5 Versuchen.

††) Mittel von 6 Versuchen.

†††) Landwirthschaftl. Versuchsstationen **26**, 423.

vollständige Abscheidung des phosphormolybdänsauren Ammons ausführbar ist.

Seine Versuche ergaben, dass durch Aufkochen der mit Molybdänsäurelösung *) versetzten Flüssigkeit die Phosphorsäure vollständig in einer allen Ansprüchen genügenden Weise gefällt wird. Das Aufkochen nimmt man zweckmässig in einem nicht zu kleinen Becherglase vor und erhitzt unter stetem Umrühren, um heftiges Stossen zu vermeiden, über der freien Lampe auf einem Drahtnetz. Der Niederschlag setzt sich nach ganz kurzem Stehen klar ab und kann sofort weiter behandelt werden.

Die mitgetheilten Beleganalysen beweisen die Zulässigkeit des Verfahrens.

Durch Neutralisation des Gehaltes der Molybdänlösung an freier Säure lässt sich gleichfalls nach den Erfahrungen Atterberg's die Abscheidung des phosphormolybdänsauren Ammons beschleunigen. Die in dieser Hinsicht ausgeführten Versuche lieferten jedoch kein Resultat, welches sich praktisch für analytische Zweke verwerthen lässt; ich gehe deshalb hier nicht weiter auf dieselben ein.

Eine Methode zur Bestimmung der an Kalk und Magnesia gebundenen Phosphorsäure hat Eug. Perrot **) mitgetheilt.

Er behandelt die phosphorsäurehaltige Substanz mit Salpetersäure, filtrirt, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak. Der Niederschlag wird auf einem möglichst kleinen Filter gesammelt und mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen; er kann phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Magnesia, phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde enthalten. Man zieht ihn mit Essigsäure auf dem Filter aus und führt so phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia in Lösung über, während phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde ungelöst zurückbleiben. Die Lösung bringt man in einen Viertelliterkolben und setzt so lange Ammoniak zu, bis eben eine bleibende Trübung entsteht. Durch einen Tropfen Essigsäure bringt man den Niederschlag wieder zum Verschwinden und gibt dann zu der klaren Flüssigkeit eine ausreichende abgemessene Menge Silberlösung von bekanntem Gehalt; es muss auch nach Fällung aller Phosphorsäure als phosphorsaures Silberoxyd ($3 AgO, PO_5$) noch

*) 5 procentiger.
) Compt. rend. **93, 495.

ein Ueberschuss an Silberlösung vorhanden sein. Man füllt nun den Kolben bis an die Marke auf, schüttelt um, lässt absitzen und bestimmt volumetrisch mittelst Kochsalzlösung das überschüssig zugefügte salpetersaure Silberoxyd. Aus dem verbrauchten salpetersauren Silberoxyd lässt sich der Gehalt an Phosphorsäure berechnen. Belege führt der Verfasser nicht an.

Eine Methode zur maassanalytischen Ermittelung der freien oder an Basen gebundenen Phosphorsäure gründet O. Schlickum*) auf folgende Eigenschaften derselben.

Versetzt man eine freie Phosphorsäure enthaltende Lösung mit Cochenilletinctur als Indicator und fügt Normalalkalilösung hinzu, so tritt der Farbenwechsel aus Gelb in Violettroth dann ein, wenn die Phosphorsäure so weit gesättigt ist, als dem sauren phosphorsauren Salz ($RO, 2HO, PO_5$) entspricht. Andere neben Phosphorsäure vorhandene Säuren werden durch die Alkalilösung vor der Phosphorsäure neutralisirt. Man kann also leicht in der salzsauren oder salpetersauren Lösung eines neutralen oder basischen Phosphats unter Zuhülfenahme von Cochenilletinctur alle Salz- oder Salpetersäure mit Alkalilösung abstumpfen und das Phosphat in saures phosphorsaures Salz überführen.

Lässt man zu einer mit schwefelsaurer Magnesia versetzten Phosphorsäurelösung Normalammoniak fliessen, so erfordert die vollständige Fällung aller Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia auf jedes Aequivalent Phosphorsäure 3 Aequivalente Ammoniak oder auf jedes Aequivalent saures phosphorsaures Salz ($RO, 2HO, PO_5$) 2 Aequivalente Ammoniak. Zur Erkennung des Endpunktes kann man Lackmustinctur als Indicator anwenden. Dieselbe färbt sich, so lange noch Phosphorsäure oder ein saures Phosphat in Lösung ist, violettroth; nach beendigter Ausfällung erzeugt jedoch der erste Tropfen überschüssigen Ammoniaks eine deutliche Bläuung der Flüssigkeit.

Die Methode Schlickum's bedingt, dass entweder freie Phosphorsäure oder ein saures Phosphat vorliegt. Neutrale oder basische Phosphate führt der Verfasser in saure über, indem er sie in Salz- oder Salpetersäure löst, die Lösung mit Cochenilletinctur versetzt und nun so lange Normalalkali zugibt, bis die Farbe der Flüssigkeit aus Gelb in Violettroth umschlägt. Zur Titration der Phosphorsäure resp. des sauren phosphorsauren Salzes fügt Schlickum eine genügende Menge

*) Archiv der Pharmacie [3. R] **15**, 325.

schwefelsaure Magnesia und Lackmustinctur zu und dann Normalammoniak, zuletzt tropfenweise, bis die Flüssigkeit sich dauernd bläulich färbt. Der Verfasser empfiehlt bei dem Zusetzen des Ammoniaks der Reaction stets einige Augenblicke Zeit zu gönnen und den Endpunkt erst dann als erreicht zu betrachten, wenn ein weiterer Tropfen Ammoniak keine Veränderung der Färbung zu erzeugen vermag. Hat man einen Ueberschuss an Normalammoniak zugefügt, so kann derselbe mit Normalsäure zurückgemessen werden, nachdem man den Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt hat. Aus der Menge des verbrauchten Normalammoniaks lässt sich der Gehalt an Phosphorsäure berechnen.

Man findet nämlich die vorhandene Phosphorsäuremenge (PO_5) für den Fall, dass nur freie Phosphorsäure zugegen war, indem man den dritten Theil der verbrauchten Cubikcentimeter Normalammoniak mit 0,071 multiplicirt. Lag dagegen ein saures Phosphat vor, so hat man die Hälfte der verbrauchten Cubikcentimeter Normalammoniak mit 0,071 zu multipliciren, um die Gesammtmenge der Phosphorsäure zu finden.

Das Verfahren erleidet bei Gegenwart von Kalk in so fern eine Abänderung, als derselbe vor dem Zusatz der schwefelsauren Magnesia entfernt oder in eine unlösliche, unter den bestehenden Verhältnissen nicht reactionsfähige Verbindung übergeführt werden muss, da sich sonst neben phosphorsaurer Ammon-Magnesia basisch phosphorsaurer Kalk niederschlagen würde. Schlickum bewerkstelligt dies, indem er die entsprechend vorbereitete Flüssigkeit, welche allen phosphorsauren Kalk in saures Phosphat übergeführt enthält, mit schwefelsaurem Natron zum Sieden erhitzt und nun dem schwefelsauren Kalk zur Ausscheidung eine halbe Stunde Zeit lässt. Der dann noch in Lösung verbleibende schwefelsaure Kalk soll die Bestimmung der Phosphorsäure nicht beeinträchtigen.

Zur weiteren Ausführung empfiehlt der Verfasser ohne Filtration des schwefelsauren Kalks schwefelsaure Magnesia und Lackmustinctur zuzufügen und mit Normalammoniak zu titriren.

Die quantitativen Belege zeigen sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Zur Titration der freien Phosphorsäure schlägt A. Joly*) als Indicator das Poirrier'sche Orange No. III,**) sowie einen anderen Farbstoff, welcher dieselbe chemische Constitution zu be-

---

*) Compt. rend. **94**, 529.

) Vergl. diese Zeitschrift **19, 341.

sitzen scheint, das Helianthin, vor. Die verdünnten wässerigen Lösungen beider Farbstoffe sind gelb, werden aber durch freie Säuren roth gefärbt.

Fügt man zu einer freie Phosphorsäure enthaltenden Lösung auf je 50 *cc* Flüssigkeit 2 Tropfen einer 0,05 procentigen Lösung von Orange No. III oder Helianthin und lässt eine Normalalkalilösung (Kali, Natron oder Ammoniak) zufliessen, so verschwindet die rothe Farbe, sobald man auf ein Aequivalent Phosphorsäure ein Aequivalent Alkali zugesetzt, somit das saure phosphorsaure Salz (RO, 2 HO, PO_5) gebildet hat. Die Rothfärbung nimmt hierbei gradatim ab, während man sich der Sättigungsgrenze nähert und macht mit der Entstehung des sauren phosphorsauren Salzes einer braungelben Färbung Platz. Nach Erreichung dieses Punktes genügen wenige Tropfen Normalalkalilösung, um die rein gelbe Färbung hervorzurufen. Wenn auch der Farbenübergang in Bezug auf Schärfe nicht dem, welchen Lackmustinctur zeigt,*) gleichkommt, soll er doch immerhin die Bestimmung der freien Phosphorsäure mit hinreichender Genauigkeit gestatten. Versuche, welche der Verfasser bei wechselnder Concentration mit einer Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalt ausführte, ergaben stets gleich zufriedenstellende Resultate. Als besonderen Vorzug der genannten Indicatoren hebt Joly hervor, dass Kohlensäure auf die Farbstoffe nicht einwirkt, man daher statt mit kaustischem auch mit kohlensaurem Alkali titriren könne, ohne die Kohlensäure durch Erwärmen austreiben zu müssen.

Eine colorimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen Phosphorsäure gründet J. West-Knights**) darauf, dass eine Lösung, welche nur Spuren Phosphorsäure enthält, mit molybdänsaurem Ammon versetzt und gekocht keinen Niederschlag, wohl aber eine Gelbfärbung liefert, deren Intensität der vorhandenen Phosphorsäure entspricht.

Der Verfasser wendet dieses Verfahren zur Ermittelung der Phosphorsäure im Trinkwasser an; es ist jedoch zu beachten, dass Kieselsäure gleichfalls im Stande ist, unter denselben Verhältnissen eine Gelbfärbung hervorzubringen, also zuvor abgeschieden werden muss, und dass ferner die Salpetersäure, welche auf die Intensität der Färbung von Einfluss ist, stets in gleicher Menge zur Verwendung kommt.

---

*) Lackmustinctur geht von Roth in Blau über, wenn auf ein Aequivalent Phosphorsäure ungefähr 1,5 Aequivalente Alkali zugefügt werden.

**) The Analyst 5, 195.

Zur Ausführung scheidet man in 70 *cc* Trinkwasser *) durch Abdampfen mit Salpetersäure die Kieselsäure vollständig ab, nimmt den Rückstand mit 1 *cc* verdünnter Salpetersäure (1 : 5) und siedend heissem destillirtem Wasser auf, filtrirt **) und bringt das Filtrat auf das ursprüngliche Volumen. Die Flüssigkeit giesst man nun in ein Becherglas, welches ungefähr 100 *cc* fasst, erhitzt und fügt zu der kochenden Lösung 1 *cc* einer neutralen Lösung von molybdänsaurem Ammon. ***)

Zum Vergleich gibt man zu 70 *cc* destillirtem Wasser 1 *cc* verdünnter Salpetersäure (1 : 5) und 1 *cc* der Auflösung von molybdänsaurem Ammon. Die so vorbereitete, siedend heisse Flüssigkeit versetzt man so lange mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron, deren Gehalt bekannt ist †), bis die eintretende Färbung derjenigen, welche man unter Anwendung von Trinkwasser erhalten hat, gleichkommt. Dieser Punkt lässt sich leicht erkennen, wenn man die beiden Proben neben einander auf einen Bogen weisses Papier stellt. Da die Färbung beim Erkalten wesentlich abnimmt, so dürfen nur heisse Lösungen verglichen werden.

Nach den Angaben des Verfassers soll selbst ein ungeübter Beobachter einen Unterschied, den 0,00005 *g* PO_5 in der Färbung hervorbringen, leicht erkennen.

Das Verhalten des Stickoxydes gegen übermangansaures Kali hat A. Cavazzi ††) eingehend studirt und gefunden, dass das Stickoxyd durch Chamäleonlösung zu Salpetersäure oxydirt wird und zwar im Sinne folgender Gleichung

$$3\,NO_2 + 3\,(KO,\,Mn_2\,O_7) + 2\,HO = 3\,(KO,\,NO_5) + 2\,(3\,Mn\,O_2,\,HO).$$

Auf Grund seiner Untersuchungen empfiehlt Cavazzi eine concentrirte heisse Lösung von Kaliumpermanganat als ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Stickoxyd bei Gasanalysen, ebenso wie dies C. Böhmer in dieser Zeitschrift **21**, 212 gethan hat. †††)

---

*) Sind nur ganz geringe Spuren Phosphorsäure zugegen, so muss das Wasser concentrirt werden.

**) Das Filter muss zuvor mit verdünnter Salpetersäure und kochendem Wasser ausgewaschen werden.

***) Durch Auflösen von ungefähr 75 *g* des Salzes in einem Liter Wasser erhalten.

†) Der Verfasser benutzte bei seinen Versuchen eine Lösung, von welcher jeder verbrauchte Cubikcentimeter 0,0001 *g* PO_5 anzeigte.

††) Memorie dell'Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna [Serie 4] tomo II, p. 148; letta li 30 Dicembre 1880; vom Verfasser eingesandt.

†††) Wie sich aus dem oben mitgetheilten Citat ergibt, ist Cavazzi's

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber die Spectra des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen sind wiederum von C. Wesendonck,*) G. D. Liveing**) und von W. M. Watts***) Mittheilungen gemacht worden, die zum Theil Fortsetzungen der früher (diese Zeitschrift **21,** 27) besprochenen Abhandlungen sind. Ich kann auf dieselben hier nur hinweisen.

Auch die Abhandlungen von A. Wüllner†) über das Spectrum des Acetylens im Gegensatz zu dem des Wasserstoffs, die Bemerkungen desselben Autors††) zu der Arbeit von Wesendonck, sowie die Erwiderung B. Hasselberg's†††) auf die Wüllner'sche Abhandlung kann ich nur erwähnen.

Die Anwendung der Absorptionsspectralanalyse ist von Benj. Nickels§) zur Untersuchung von Anthracen auf hochsiedende Kohlenwasserstoffe empfohlen worden.

Zur Untersuchung vieler anderen organischen Körper (z. B. der Terpene auf einen Gehalt an Cymol) haben W. N. Hartley und A. K. Huntington§§) die Bestimmung der Absorptionsfähigkeit der Substanzen

---

Publication zuerst erfolgt und ihm gebührt also die Priorität, was Böhmer durch die nachstehende Zuschrift an die Redaction dieser Zeitschrift anerkennt:

„Nachträglich werde ich durch Einsendung einer Abhandlung von Herrn Ingenieur Cavazzi darauf aufmerksam gemacht, dass derselbe bereits vor Druck meiner Mittheilung über die Absorption von Stickoxyd durch übermangansaures Kali und durch Chromsäure das erstere als geeignetes Absorptionsmittel für Stickoxyd erkannt und darüber ausführliche Mittheilung in den Memoiren der Akademie der Wissenschaften des Institutes zu Bologna gemacht hat.

Münster im Juni 1882. Dr. C. Böhmer."

*) Berl. Monatsberichte 1880 p. 791. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **5,** 380.

) Nature **23, 338. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **5,** 380.

***) Nature **23,** 361. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **5,** 380.

†) Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **14,** 355.

††) Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **14,** 363.

†††) Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **15,** 45.

§) Chem. News **41,** 52.

§§) Chem. News **40,** 269.

für die ultravioletten Strahlen vorgeschlagen. Auf die Details kann ich hier nicht eingehen, sondern muss bezüglich derselben auf die Originalabhandlung verweisen.

Eine neue Reaction auf Kreatin und Kreatinin hat J. Weyl*) angegeben. Sie besteht darin, dass eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Kreatinin, wenn man sie mit einer sehr verdünnten Nitroprussidnatriumlösung vermischt und dann tropfenweise mit einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, eine schön rubinrothe Färbung annimmt, die nach einiger Zeit in eine strohgelbe übergeht. Da das Kreatin leicht in Kreatinin übergeführt werden kann, so ist es ebenfalls durch diese Reaction nachweisbar.

E. Salkowski**) gibt als Erweiterung der Reaction an, dass, wenn man die gelb gewordene Flüssigkeit mit Essigsäure ansäuert, dieselbe zuerst eine grüne und dann eine blaue beständige Farbe annimmt.

Auf eine charakteristische Farbenreaction der Sulfhydrate hat Peter Claësson***) aufmerksam gemacht.

Es färben sich diese Verbindungen sämmtlich beim Zusatz von etwas Ammoniak und einigen Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung und zwar in folgender Weise:

Methylsulfhydrat	dunkel rothbraun.
Aethylsulfhydrat	« «
Amylsulfhydrat	« «
Benzolsulfhydrat	« «
Toluolsulfhydrat	« «
Toluoldisulfhydrat	« «
Thiacetsäure	« «
Thioglykolsäure †)	dunkel rothviolett.
Thiomilchsäure	« «
Rhodanmetalle	dunkelroth.
Unterschwefligsaure Salze	«
Sulfhydrate der Alkali- und Erdalkalimetalle	grün.

Die Färbung tritt sogleich ein, ist im allgemeinen sehr scharf, verschwindet aber nach einiger Zeit wieder durch eintretende Reduction.

*) Archiv d. Pharm. [3. R.] **19**, 131.

) Zeitschrift f. physiolog. Chem. **4, 133. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **13**, 822.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 411.

†) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 601.

Bei den unterschwefligsauren Salzen ist die Farbe am wenigsten intensiv und verschwindet am raschesten.

Zum Nachweis des Alkohols hat man die Blaufärbung benutzen wollen, welche eintritt, wenn Alkohol auf eine Lösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure einwirkt. K. Tumsky*) hat Versuche über die Brauchbarkeit dieser Reaction angestellt und gefunden, dass zwar mit starkem Weingeist eine Bläuung eintritt, dass aber schon mässige Mengen von Wasser die Reaction verhindern, so dass sie zum Nachweis von Alkohol ganz ungeeignet erscheint.

Die Beobachtungen Tumsky's stehen ganz im Einklang mit den Angaben Mann's,**) der ja grade eine derartige Entfärbung zum Nachweis von Wasser im Alkohol benutzt.

Eine schöne Reaction auf Pfeffermünzöl hat C. Roucher***) mitgetheilt. Sie besteht darin, dass Pfeffermünzöl, wenn man es in kleiner Menge zu verdünnter Essigsäure (10procentiger) hinzufügt, nach etwa einer halben Stunde eine schöne blaue Färbung hervorruft. Im reflectirten Lichte zeigt die Flüssigkeit eine rothe Fluorescenz; nach und nach geht die Farbe in grün und dann in gelb über. Menthol gibt die Reaction nicht.

Adolf Schack†) macht darauf aufmerksam, dass nicht nur durch Essigsäure, sondern durch fast alle Säuren diese Färbungen hervorgebracht werden, welche er bereits 1878 zufällig entdeckt, aber nicht veröffentlicht habe, da er in der kurz darauf erschienenen Pharmaceutischen Chemie von Flückiger die Reaction schon angegeben fand.

Schack untersuchte auch das Absorptionsspectrum des Pfeffermünzöls und theilt mit, dass dasselbe zwei Absorptionsbänder im Orange und Gelb, eines im Grün und, wenn die Farbe der Lösung nach längerem Stehen grünlich geworden ist, eines am äussersten Ende des Roth zeigt.

Ueber die Reactionen des Thymols haben Hammarsten und Rolbert††) Mittheilungen gemacht. Durch Eisenchlorid wird Thymol

*) Z. rusk. chim. obsc. **12,** 357. — Chem. Centralbl. [3. F.] **12,** 26.

) Vergl. diese Zeitschrift **21, 271.

***) The druggists circ. and chem. gazette 1881, p. 86. — Archiv der Pharm. [3. R.] **19,** 235.

†) Archiv d. Pharm. [3. R.] **19,** 428.

††) New Remedies **11,** 110.

nicht verändert. Durch Unterchlorigsaures Natron und Anilin wird es wie Phenol blau gefärbt, während unterchlorigsaures Natron und Ammoniak eine grüne, nach einiger Zeit blaugrün werdende Färbung erzeugen, die nach 4 oder 5 Tagen in Roth übergeht. Die Reaction lässt sich noch bei einer Verdünnung von 1 : 3000 erkennen.

Millon's Reagens ruft eine blass-rothviolette Färbung hervor, die beim Kochen verschwindet, beim Phenol, welches eine ähnliche Reaction gibt, wird die Färbung durch Kochen nicht zerstört. Bromwasser erzeugt keinen Niederschlag, sondern nur eine milchige Trübung. Es würden sich demnach zur Erkennung von Phenol neben Thymol am besten Eisenchlorid und Bromwasser eignen.

Die empfindlichste Reaction auf Thymol erhält man, wenn man die zu prüfende Substanz mit dem halben Volumen Eisessig vermischt, dann zu der Mischung dasselbe Volumen concentrirte Schwefelsäure hinzufügt und erwärmt. Es entsteht dann (selbst bis zu einer Verdünnung von 1 : 1000000) eine prächtige rothviolette Färbung, welche weder durch Kochen, noch durch einen Ueberschuss der Säure zerstört wird.

Ueber die Umwandlung von Stärke in Zucker und die dabei auftretenden Zwischenproducte haben F. Musculus und D. Gruber vor einiger Zeit Versuche angestellt, die in dieser Zeitschrift **18**, 109 besprochen sind. Bei einer Fortsetzung der Arbeit haben nun Musculus und Arthur Meyer*) gefunden, dass die in der erwähnten früheren Arbeit als selbstständige Körper beschriebenen verschiedenen Arten von Achroodextrin und Erythrodextrin nur Gemische von Dextrin und löslicher Stärke sind, so dass die betreffenden Namen nicht weiter aufrecht erhalten werden dürfen.

Ueber die Umwandlung von Glykose in Dextrin. F. Musculus und Arthur Meyer**) haben ältere Versuche von Musculus über diesen Gegenstand weiter fortgesetzt und gefunden, dass, wenn man Glykose mit concentrirter Schwefelsäure und dann mit absolutem Alkohol versetzt, beim Stehen ein weisser Niederschlag ausfällt, der als ein Dextrin anzusehen ist, welches statt 1 Mol. Wasser 1 Mol. Alkohol enthält. Durch Kochen mit Wasser kann der Alkohol entfernt und die Substanz in einen dem Dextrin gleich zusammengesetzten und in vieler Hinsicht sehr ähnlichen Körper verwandelt werden.

*) Zeitschr. f. physiol. Chem. **4**, 451. — Chem. Centralbl. [3. F.] **11**, 809.
) Compt. rend. **92, 528.

Das Verhalten der Stärke zu Glycerin hat Karl Zulkowsky*) studirt und gefunden, dass sich die Stärke beim Erhitzen in Glycerin auflöst und dabei in die in Wasser lösliche Modification übergeht. Der Verlauf der Einwirkung ist folgender.

Wenn man in 1 *kg* concentrirten Glycerins circa 60 *g* zerriebener Stärke einrührt und unter fortwährendem Umrühren erhitzt, so quellen zunächst die Stärkekörnchen auf. Wenn die Temperatur auf 130° gestiegen ist, so wird die Masse so dickflüssig, dass das Rühren nur mit Mühe fortgesetzt werden kann. Die Stärkekörnchen gehen in eine formlose Masse über, so dass das Ganze einen zähen, durchscheinenden Kleister bildet. Wird die Temperatur weiter gesteigert, so nimmt die Consistenz wieder ab und bei etwa 170° erscheint die Masse ganz dünnflüssig und alle Stärke ist gelöst. Erhitzt man schliesslich bis auf 190°, so dass das Glycerin in dichten Dämpfen wegzugehen beginnt, so ist die Stärke mehr oder weniger vollständig in die lösliche Modification übergegangen. Man kann dies daran erkennen, dass so lange noch gewöhnliche Stärke in dem Glycerin gelöst ist, beim Eingiessen einer kleinen Menge in Wasser eine Trübung entsteht, während bei vollständiger Ueberführung in lösliche Stärke beim Eingiessen in Wasser nichts gefällt wird. Die Glycerinlösung bleibt beim Erkalten klar, auch wenn noch in Wasser unlösliche Stärke vorhanden ist.

In Bezug auf die Leichtigkeit der Ueberführung in die in Wasser lösliche Modification verhalten sich die verschiedenen Stärkesorten verschieden. Während Kartoffelstärke sehr leicht und vollständig umgewandelt wird, muss man bei Weizenstärke schon etwa eine Stunde lang auf 180—190° erhitzen und bei Reisstärke ist auch dann die Ueberführung nur eine theilweise.

Aus einer nur in Wasser lösliche Stärke enthaltenden Glycerinlösung, wie man sie bei Anwendung von Kartoffelstärke durch ½ stündiges Erhitzen auf 190° leicht erhält, kann man durch Einfliessenlassen in die zwei- bis dreifache Menge von starkem Weingeist die lösliche Stärke ausfällen und durch Auswaschen mit Weingeist völlig rein erhalten. Will man noch weiter reinigen, so kann man den Niederschlag in Wasser lösen, filtriren und wieder mit Weingeist fällen. Die so erhaltene Substanz hat nach dem Verfasser folgende Eigenschaften:

1. Sie löst sich in Wasser und selbst in verdünntem Weingeist

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 1395.

sehr leicht auf. Die Lösungen hinterlassen beim Eindampfen einen farblosen, durchsichtigen, harten und spröden glasartigen Rückstand, welcher in Wasser unlöslich ist.

2. Concentrirte, wässrige Lösungen derselben gestehen nach einiger Zeit zu einer trüben Gallerte (Kleister), offenbar unter Rückbildung von unlöslicher Stärke.

3. Beim Trocknen schrumpft die lösliche Stärke zu harten, warzigen, kreideweissen Körnern zusammen und büsst dabei ihre Löslichkeit ein. Deshalb muss das Präparat gleich nach dem Auswaschen in geschlossenen Gefässen*) aufbewahrt werden.

4. Die wässrige Lösung wird mit Jod prachtvoll blau gefärbt und eignet sich nach dem Verfasser für jodometrische Zwecke viel besser als der gewöhnliche Stärkekleister.

5. Kalk- und Barytwasser fällen diese Stärke aus ihrer wässrigen Lösung.

6. Die wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene stark nach rechts und zwar ist das specifische Drehungsvermögen nach dem Verfasser α (j) $= + 206{,}8^0$ (bestimmt mit einer Lösung, die in 100 *cc* 2,5332 *g* der Stärke enthielt).

Die Xanthogensäure als Fällungsmittel für Eiweisskörper. Ph. Zöller**) hat beobachtet, dass die Eiweisskörper in allen Fällen, wo sie sich in saurer Lösung befinden, aber beim Ansäuern mit sehr verdünnten Säuren gelöst bleiben, durch Zusatz von einigen Tropfen einer Kaliumxanthogenatlösung in Form eines flockigen Niederschlages gefällt werden. Die Xanthogensäure wirkt dabei hauptsächlich im Augenblicke ihrer Abscheidung; je langsamer diese vor sich geht und je weniger rasch ihre weitere Zersetzung erfolgt, desto besser ist ihre Wirkung. Daher ist starkes Umschütteln der Lösung nicht empfehlenswerth. Soll die Reaction zur Nachweisung von Eiweisskörpern dienen, so ist zu beachten, dass die Abscheidung flockig sein muss, eine andere Trübung rührt entweder von ausgeschiedener Xanthogensäure oder von irgend welchen sonstigen organischen Substanzen her. Am sichersten verfährt man so, dass man die Mischung einige Zeit der Ruhe überlässt, in ein Uhrglas bringt und (auf warmer Unterlage) langsam auf 35—38^0 er-

*) In welchen es sich unverändert erhalten lässt.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft z. Berlin **13, 1062.

wärmt; in der aufgehellten, sauren Flüssigkeit befindet sich dann bei Anwesenheit von Eiweisskörpern ein flockiges Gerinnsel.

Die Nitroprussidverbindungen der Alkaloide sind, wie E. Davy*) mittheilt, grossentheils schwer löslich, so dass sie beim Zusammenbringen der Lösung eines Alkaloidsalzes mit Nitroprussidnatrium als Niederschläge ausfallen. Dieselben sollen in ihrem äusseren Ansehen, namentlich unter dem Mikroskop, so charakteristische Verschiedenheiten zeigen, dass sie zur Erkennung der einzelnen Alkaloide benutzt werden können.

Ueber die Alkaloide der Jaborandiblätter haben Erich Harnack und Hans Meyer**) Untersuchungen angestellt. Sie fanden die schon früher wiederholt ausgesprochene Ansicht bestätigt, dass in dem käuflichen Pilocarpin noch ein zweites Alkaloid enthalten sei und schlagen für dieses den Namen Jaborin vor. Da dasselbe aber weder selbst, noch in Verbindung mit einer Säure krystallisirt, so ist es ausserordentlich schwierig rein zu erhalten und in seinem chemischen Verhalten zu charakterisiren. Sehr wesentlich unterscheiden sich die beiden Alkaloide dagegen in ihren physiologischen Wirkungen, indem das Pilocarpin dem Nicotin ähnlich wirkt***), das Jaborin aber dieselben Wirkungen wie Atropin hervorbringt. Nach den Angaben der Verfasser ist das freie Jaborin in Aether leichter, in Wasser schwerer löslich als das Pilocarpin, das Platindoppelsalz des ersteren löst sich in Alkohol leichter als das des letzteren. Das Jaborin bildet sich aus dem Pilocarpin in grösseren oder kleineren Mengen unter verschiedenen Umständen, so z. B. beim Eindampfen einer alkoholischen zugleich sauren Lösung von Pilocarpin. Die Zusammensetzung des Pilocarpins fanden die Verfasser als $C_{11} H_{16} N_2 O_2$.

Ueber das Piturin hat Liversidge†) Mittheilungen gemacht, von denen ich nur hervorheben will, dass das Alkaloid aus der Pituripflanze (Duboisia Hopwoodii) gewonnen wird und dem Nicotin und auch dem von F. v. Müller und L. Rummel††) aus Du-

*) The Pharm. Journ. and Transactions [3. Ser.] No. 559 p. 756. — Archiv d. Pharm. [3. R.] **18**, 459.

) Liebig's Ann. d. Chemie **204, 67.

***) Das Pilocarpin steht zu dem Nicotin jedenfalls auch in chemischer Hinsicht in einer einfachen Beziehung, die aber, bis jetzt wenigstens, noch nicht näher hat erforscht werden können.

†) Chem. News **43**, 124.

††) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 411 Anmerkung.

boisia Myoporoides erhaltenen flüssigen und flüchtigen Duboisin sehr ähnlich ist. Nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen scheinen aber die drei Alkaloide doch selbstständige Körper zu sein. Bezüglich der näheren Angaben über die Reactionen des Piturins verweise ich auf das Original.

Farbenreactionen des Morphins, Codeïns und Atropins. Löst man nach D. Vitali*) Morphin in concentrirter Schwefelsäure, setzt arsensaures Natron zu und erwärmt, so entsteht eine zuerst blauviolette, dann hellgrüne Färbung,**) welche auf Zusatz von Wasser rosenroth und dann blau, durch überschüssiges Ammoniak grün wird. Morphin in Schwefelsäure gelöst, mit Natriumsulfidlösung versetzt und erwärmt gibt eine zuerst fleischrothe, dann violette und schliesslich dunkelgrüne Färbung. Setzt man nach Zusatz des Natriumsulfids eine Lösung von chlorsaurem Kali in Schwefelsäure zu, so entsteht eine erst grüne, dann violette Färbung, welche durch überschüssiges chlorsaures Kali gelb wird. Codeïn gibt ganz ähnliche Reactionen. Tropft man eine Lösung von chlorsaurem Kali auf Atropin, so bilden sich beim Bewegen der Schale blaugrüne Streifen. Setzt man etwas mehr von der Lösung zu, so erhält man eine klare hellgrüne Flüssigkeit.

Ueber Pikrotoxin. In dieser Zeitschrift **19,** 360 ist eine Arbeit von L. v. Barth und M. Kretschy besprochen, in welcher die Verfasser gezeigt haben, dass das vorher für eine einheitliche Substanz gehaltene Pikrotoxin sich beim Umkrystallisiren aus Benzol und Wasser hauptsächlich in zwei Körper zerlegen lässt, die sie mit den Namen (neues) Pikrotoxin und Pikrotin bezeichnen. Das alte Pikrotoxin ist danach ein Gemenge dieser beiden Körper.

Dieser Ansicht gegenüber halten Paternò und Oglialoro,***) ebenso auch Ernst Schmidt und Emil Löwenhardt†) die Existenz des alten Pikrotoxins als selbstständige Verbindung aufrecht und erklären die von v. Barth und Kretschy erhaltenen Körper, denen sie die Namen Pikrotoxinin und Pikrotin beilegen, für Spaltungsproducte. Auch sind sie hinsichtlich der diesen Körpern zukommenden Formeln

*) L'Orosi 1881, 153; Repert. d. analyt. Chemie **1,** 236.
) Vergl. diese Zeitschrift **20, 119.
***) Gazz. chim. ital. **11,** 36.
†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13,** 817.

anderer Ansicht als v. Barth und Kretschy. Diese beiden*) weisen jedoch alle diese Einwürfe als unbegründet zurück und halten ihre früheren Angaben aufrecht. Da sich ein Urtheil über die ganze Streitfrage nur bei eingehendem Studium der Originalabhandlungen gewinnen lässt, so muss ich in Bezug auf alle Einzelheiten auf diese hinweisen.

Ueber die Reactionen des (alten) Pikrotoxins macht Oglialoro**) folgende Mittheilungen:

Eine kleine Menge Pikrotoxin in 2 *g* Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gelöst, hinterlässt beim Eindampfen in gelinder Wärme eine amorphe gelblichrothe Masse, welche nach Zusatz von kohlensaurem Kali eine schöne lebhaft rothe Färbung annimmt, die beim Erwärmen in die Farbe alten Blutes übergeht. Setzt man eine kleine Menge von Pikrotoxin zu einer mit etwas kohlensaurem Kali versetzten $^1/_2$ procentigen Pikrinsäurelösung, so entsteht beim Kochen eine dunklere Färbung (als ohne Pikrotoxin), es scheidet sich beim Erkalten kein pikrinsaures Kali ab und die Flüssigkeit behält auch in der Kälte ihre dunkle Färbung, während bei Abwesenheit von Pikrotoxin sich Krystalle ausscheiden und die Flüssigkeit nur eine gelbröthliche Färbung behält. Das Pikrotoxin löst sich beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure auf und ertheilt derselben (und zwar schon in sehr kleiner Menge) eine goldgelbe bis saffrangelbe Farbe, welche durch Zusatz von etwas saurem chromsaurem Kali in Grünviolett und beim Verdünnen mit Wasser in Grünlichgelb übergeht.

Ueber Cinchonidin, Homocinchonidin und Cinchonin. In dieser Zeitschrift **19,** 91 ist über eine Arbeit von H. Skraup berichtet worden, nach welcher das Cinchonidin und das zuerst von O. Hesse***) als besonderer Körper aufgestellte Homocinchonidin identisch sein sollten.

Hesse†) hat nun gegenüber diesen Untersuchungen ausführliche Mittheilungen über die beiden Substanzen und ihre Eigenschaften gemacht und hält die Verschiedenheit derselben aufrecht. Gleichzeitig theilt er mit, dass die Zusammensetzung der beiden Körper und auch die des Cinchonins††) am besten durch die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ ausgedrückt werde.

*) Monatshefte für Chemie **2,** 796.
) Archiv d. Pharmacie [3. R.] **16, 317.
***) Ber. d deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10,** 2156.
†) Liebig's Ann. d. Chemie **205,** 194.
††) Liebig's Ann. d. Chemie **205,** 211.

Skraup*) hat daraufhin seine Untersuchungen von neuem aufgenommen und zwar hat er dieselben grossentheils mit Material ausgeführt, welches von Hesse selbst dargestellt war, und kommt dabei zu dem Resultat, dass das Homocinchonidin Hesse's mit dem sonst gewöhnlich Cinchonidin genannten Körper identisch ist, während der von Hesse Cinchonidin genannte Körper dieselbe Substanz ist, die mit kleinen Mengen von Chinin verunreinigt ist. Er schlägt demnach vor den Namen Homocinchonidin ganz aufzugeben.

Da die Arbeiten keine analytisch wichtigen Angaben enthalten, so kann ich auf dieselben hier nicht näher eingehen.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Bei der Elementaranalyse schwer verbrennlicher Körper mit Hülfe der Kopfer'schen Methode**) fand W. Demel,***) dass sich häufig im Schiffchen Kohle ausschied, deren Verbrennung mit Hülfe des darüber geleiteten Sauerstoffs selbst bei der höchsten Temperatur des Kopfer'schen Ofens nicht gelang. Durch Ueberdecken der im Schiffchen befindlichen Substanz mit der drei- bis vierfachen Menge vorher ausgeglühten Platinmohrs konnte der Verfasser aber in allen Fällen diesen Uebelstand beseitigen.

Zur Bestimmung der Gesammt-Stickstoffmenge in flüssigen und festen Körpern empfiehlt William Bettel†) folgendes Verfahren. Man bringt die Substanz, nöthigenfalls unter Zusatz von Wasser, in eine circa 300 *cc* fassende kupferne Flasche, reducirt etwa vorhandene Nitrate mittelst einer Kupferzinkbatterie,††) destillirt dann nach Zusatz von reiner Natronlauge das ursprünglich vorhandene und das aus den Nitraten gebildete Ammon ab, dampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand in der Kupferflasche zum Glühen, fügt dann wieder Wasser zu und destillirt von neuem. Man erhält so allen Stickstoff in Form von Ammoniak, fängt dieses in einer Säure enthaltenden Vorlage auf und

*) Monatshefte f. Chemie **2**, 345.

) Diese Zeitschrift **17, 1.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 604.

†) Chem. News **45**, 38.

††) Siehe diese Zeitschrift **18**, 429.

titrirt den Säureüberschuss zurück. Wenn sich beim Erhitzen mit Natronhydrat Cyanide bilden können, so fügt man übermangansaures Kali zu, welches dieselben zu Cyanaten oxydirt. Diese liefern beim Destilliren mit Natronlauge Ammoniak.

Die Kupferflasche ist mit einem dreifach durchbohrten Kork *) verschlossen, durch dessen Bohrungen 1) das zum Absorptionsapparat führende Rohr, 2) ein mit Hahn versehenes Trichterrohr zum Einfüllen von Natronlauge und Wasser und 3) ein Rohr geht, das mit einem Wasserstoff enthaltenden Gasometer in Verbindung steht, so dass man durch einen Strom dieses Gases das Ammoniak aus dem Apparate austreiben kann.

Der Verfasser hat sein Verfahren mit gutem Erfolg zur Bestimmung des Stickstoffs in Ferrocyankalium, Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Eiweiss u. s. w. angewandt.

Zur Verbrennung der Substanzen mit Natronkalk hat auch Flavart**) statt eines Glasrohres ein kupfernes Kesselchen vorgeschlagen.

Antony Guyard (Hugo Tamm)***) beschreibt ebenfalls eine Modification der Varrentrapp-Will'schen Stickstoffbestimmungsmethode, die nicht nur eine Bestimmung des Stickstoffs in allen organischen Körpern, sondern auch in salpetersauren Salzen und Explosivstoffen aller Art ermöglichen soll. †) Sie besteht darin, dass man im hinteren Theil der Röhre, so weit die Substanz reicht, statt gewöhnlichen Natronkalkes eine Mischung von Natronkalk und getrocknetem essigsaurem Natron anwendet, während vorn eine Schicht gewöhnlichen Natronkalks liegt. Das essigsaure Natron liefert beim Glühen Sumpfgas, welches eine starke Reductionswirkung ausübt. Um alles Ammoniak in den Absorptionsapparat überführen zu können, füllt man das hintere Ende des Rohres mit einem Theil der Mischung von Natronkalk und essigsaurem Natron, ohne Substanz, und erhitzt erst nach beendigter Verbrennung diesen Theil des Rohres, so dass das entwickelte Sumpfgas alles Ammoniak verdrängt.

Der Verfasser gibt an, dass die Methode sehr genaue Resultate

---

*) Um den Hals der Flasche ist, so weit der Kork reicht, eine Rinne angebracht, die mit Wasser gefüllt wird, so dass der Stopfen, auch wenn der untere Theil der Kupferflasche glühend ist, nicht verbrennt.

) Journ. de Pharm. et Chim. [5] **1, 505. — Chem. Centralbl. [3. F.] **11**, 536.

***) Chem. News **45**, 159.

†) Vergl. jedoch auch unten die Angaben von Ruffle und Kissling.

liefere und bemerkt, dass man mit Hülfe derselben im Stande sei zu bestimmen, wie viel Stickstoff in Form von Nitraten, in Form von Nitriten und in nicht oxydirtem Zustande vorhanden ist.

Wenn man nämlich einmal die Substanz mit Natronkalk und oxalsaurem Kalk zusammen erhitzt, so soll man nur den nicht oxydirten Stickstoff als Ammoniak erhalten, wenn man dann zweitens mit Natronkalk und essigsaurem Natron erhitzt, so erhält man den Gesammtstickstoff und wenn man drittens die Substanz, nachdem man sie auf dem Wasserbad mit einem Ueberschuss von Essigsäure erhitzt hat, so dass die salpetrige Säure ausgetrieben ist, nach der Methode des Verfassers verbrennt, so erhält man die Summe des unoxydirten und des in Form von Nitraten vorhandenen Stickstoffs.

John Ruffle*) bemerkt zu der eben beschriebenen Methode, dass er sich schon früher und in Folge der Veröffentlichung Tamm's neuerdings bemüht habe, mit Hülfe von Natronkalk und essigsaurem Natron den oxydirten Stickstoff zu bestimmen. Es sei ihm dies niemals gelungen, die Methode sei gänzlich unbrauchbar. Dagegen macht er nochmals auf seine (in dieser Zeitschrift **21**, 412 besprochene) Modification der Varrentrapp-Will'schen Methode aufmerksam, die den genannten Zweck gut erreichen lasse.

Auch Richard Kissling**) hat die Methode von Guyard einer Prüfung unterzogen und kommt gleichfalls zu dem Resultate, dass die Methode vollständig unbrauchbar ist, da nach seinen Versuchen das gebildete Grubengas weder eine vollständige noch auch eine gleichmässige Reduction der Nitrate bewirkt.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur quantitativen Trennung von Fetten und Harzen bedient sich Thomas S. Gladding***) der verschiedenen Löslichkeit der Silberverbindungen der Fett- und Oelsäuren und der Harze in Aether. Man verfährt in der Art, dass man 0,5 *g* der harzhaltigen Fettsäure in einer kleinen Flasche mit 20 *cc* 95 procentigen Alkohols schüttelt bis alles gelöst ist. Dann fügt man einen Tropfen Phenolphtaleïn hinzu und dann nach und nach Alkalilauge bis nach dem Umschütteln die alkalische

*) Chem. News **45**, 186.

) Chemikerzeitung **6, 711.

***) Chem. News **45**, 159.

Reaction an der rothen Farbe der Flüssigkeit zu erkennen ist. Dann setzt man noch ein oder zwei Tropfen Lauge zu und erhitzt nun, um völlige Verseifung herbeizuführen, die lose verstopfte Flasche einige Zeit auf dem Wasserbade. Dann lässt man abkühlen und bringt den Inhalt der Flasche in einen 100 *cc* fassenden graduirten Cylinder, spült mit reinem Aether nach und füllt bis auf 100 *cc* mit Aether auf. Nachdem man gemischt hat, schüttet man 1 *g* trocknes, gepulvertes, salpetersaures Silberoxyd in den Cylinder und schüttelt 10—15 Minuten. Wenn sich der flockige Niederschlag des fett- und ölsauren Silberoxyds gut abgesetzt hat, zieht man 50—70 *cc* der überstehenden Flüssigkeit mit einem vorher mit Aether gefüllten Heber in einen zweiten 100 *cc*-Cylinder ab, wobei man, wenn die Flüssigkeit nicht ganz klar ist, durch ein kleines Filterchen laufen lässt. Man schüttelt nun nochmals mit einer kleinen Menge gepulverten salpetersauren Silberoxyds, um sich von der vollständigen Ausfällung der Fettsäuren und der Oelsäure zu überzeugen.*) Nun fügt man 20 *cc* einer Mischung von 1 Theil Salzsäure und 2 Theilen Wasser zu, schüttelt tüchtig, lässt das Chlorsilber absitzen, hebert einen aliquoten Theil in eine gewogene Platinschale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und wägt den Rückstand. Derselbe ist Harz und enthält nur eine kleine Menge Oelsäure (nach den Versuchen des Verfassers in 10 *cc* 0,00235 *g*, wonach man eine Correctur anbringen kann).

Zur Bestimmung von Harz in Seifen kann man das Verfahren in so fern vereinfachen, als die Verseifung nicht mehr ausgeführt zu werden braucht, doch muss man sehr darauf achten, dass keine freie Fettsäure vorhanden ist, da diese als Harz mit gewogen würde. Die vom Verfasser mitgetheilten Belege sind sehr befriedigend.

Auffindung und Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in fetten Oelen. Zur Erkennung einer Beimischung von Mineralöl (Kohlenwasserstoff) zu fettem Oele ist nach A l f r e d H. A l l e n**) die Fluorescenz der Mineralöle ein sehr bequemes Mittel.***) In vielen Fällen lässt sie sich direct beobachten; ist dies nicht der Fall, so tritt sie doch bei

*) Sollte noch ein flockiger Niederschlag entstehen, so muss er natürlich entfernt werden.

) Chem. News **44, 161.

***) Der Schluss, dass, wenn man keine Fluorescenz wahrnehmen kann, auch sicher kein Mineralöl vorhanden sein könne, ist jedoch nicht zulässig, da auch Mineralöle ohne Fluorescenz vorkommen.

der Behandlung des Oeles mit dem gleichen Volumen starker Schwefelsäure fast immer deutlich hervor. Um die Fluorescenz zu beobachten, sieht man entweder durch ein mit dem Oele gefülltes Reagensglas nach dem hellen Fenster, oder noch besser, man taucht einen Glasstab in das Oel und legt ihn so auf den Rand des Tisches, dass das mit dem Oel bedeckte Ende über die Kante hinausragt und in der Richtung nach dem Fenster zu liegt. Sieht man nun von hinten her auf dieses sich gegen den dunkelen Boden abhebende Ende, so kann man selbst noch eine recht schwache Fluorescenz bemerken. Ist das Oel trübe, so muss es erst filtrirt werden, weil die kleinen festen Theilchen eine Reflexion des Lichtes bewirken, die leicht mit der Fluorescenz verwechselt werden kann. In manchen Fällen kann man die Fluorescenz erheblich deutlicher machen, wenn man das Oel mit Aether verdünnt.

Zur quantitativen Trennung empfiehlt Allen das auch sonst schon vielfach vorgeschlagene*) Verseifen des fetten Oeles. Da neuerdings von Hager**) diese Methode als unbrauchbar bezeichnet worden ist, so will ich hier kurz die von Allen angewandte Art der Ausführung wiedergeben, weil derselbe nach den angeführten Belegen immerhin befriedigende Resultate erhalten zu haben scheint.

Man erhitzt in einer Porzellanschale 5 *g* des Oeles mit 25 *cc* einer alkoholischen Kalilauge, welche im Liter 80 *g* Kalihydrat enthält, und verdampft, nachdem die Verseifung***) beendigt, den Alkohol. Nun löst man die Masse in Wasser und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung enthält alles Mineralöl, welches aus derselben durch Eindampfen erhalten, bestimmt und weiter geprüft werden kann.

Eine Behandlung der trockenen Seifenmasse mit Aether ist nach dem Verfasser unrichtig, indem dabei ein Theil der Seife selbst in dem Aether gelöst werden kann.

Da jedoch die Oele sämmtlich eine kleine Menge unverseifbarer Substanz enthalten, die mit in die Aetherlösung geht, so erscheint der Betrag an vorhandenem Mineralöl um diese Menge falsch. Bei den meisten Oelen macht jedoch der hierdurch hervorgebrachte Fehler nicht mehr als etwa 1 % der angewandten Substanz aus. Auf Wallrath

*) Vergl. diese Zeitschrift **13**, 339; **19**, 114; **20**, 467.

) Vergl. diese Zeitschrift **19, 115.

***) Bei schwieriger verseifbaren Fetten wie Butter oder Thran gelingt die Verseifung leichter, wenn man das Oel mit der alkoholischen Kalilauge in ein Glasrohr einschmilzt und eine halbe Stunde lang auf 100° erhitzt.

lässt sich die Methode nicht anwenden, weil der statt des Glycerins in demselben enthaltene Cetylalkohol in Aether löslich ist.

Der Verfasser theilt eine Reihe von Versuchen mit, bei denen er aus Mischungen von etwa gleichen Theilen Mineralöl und fettem Oel bis auf 1 % das Mineralöl wieder abgeschieden hat.

Zur Bestimmung der Olefine in Petroleum, Schieferöl und ähnlichen Gemengen von Kohlenwasserstoffen, die ausser den Olefinen nur noch Paraffine enthalten, benutzt Alfred H. Allen*) die Eigenschaft der Olefine sich mit Brom zu verbinden. Da der Endpunkt der Bromaufnahme sich nicht ganz leicht feststellen lässt, weil ausser der chemischen Verbindung auch noch eine Auflösung von freiem Brom stattfindet, so muss man in folgender Weise operiren.

Man bringt in einen kleinen Scheidetrichter oder in eine Glashahnbürette 5 *g* des Kohlenwasserstoffgemisches und 5 *cc* einer Lösung von unterbromigsaurem Natron von bekanntem Gehalt,**) säuert an und schüttelt tüchtig um. Zeigt nach einigem Stehen die Kohlenwasserstoffschicht eine röthliche Färbung, so hat man sicher einen Bromüberschuss zugesetzt, anderenfalls setzt man von neuem etwas Bromlösung hinzu bis diese Färbung eintritt. Man lässt nun die wässrige Schicht in eine Porzellanschale abfliessen, schüttelt die Kohlenwasserstoffe mit Natronlauge bis sie farblos sind, lässt die Natronlauge wieder abfliessen und wascht dann die Kohlenwasserstoffe durch wiederholtes Schütteln mit Wasser aus. Die sämmtlichen abgelassenen wässrigen Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Salzsäure angesäuert, mit Jodkalium versetzt und das frei gemachte Jod wird nun mit unterschwefligsaurem Natron titrirt. Man findet so den angewandten Bromüberschuss. Zieht man ihn von der Gesammtbrommenge ab, so erhält man das an Olefine gebundene Brom. Da die verschiedenen Kohlenwasserstoffe dieser Art nun, je nach ihrem Moleculargewicht verschiedene Mengen von Brom binden, so kann man aus dieser Brommenge nicht direct die vorhandene Olefinmenge erkennen, einen ungefähren Begriff erhält man jedoch trotzdem und na-

*) The Analyst **6**, 177.

**) Zur Herstellung der Lösung mischt Allen etwa 40 *cc* Brom mit Natronlauge (wobei Temperaturerhöhung zu vermeiden ist) bis die Reaction schwach alkalisch und die Farbe hellgelb geworden ist und verdünnt auf 1 Liter. Die Stärke der Lösung stellt man fest, indem man zu 20 *cc* derselben 150 *cc* Wasser setzt, Jodkalium zufügt, mit Salzsäure ansäuert und mit unterschwefligsaurem Natron titrirt.

mentlich dann, wenn man durch fractionirte Destillation das zu untersuchende Gemenge zuerst in mehrere Portionen theilt und für jede besonders bestimmt, wie viel Brom sie bindet.

Allen fand auf diese Art, dass die aus dem Petroleum stammenden Körper nur etwa $^1/_{10}$ ihres Gewichtes Brom binden, während die Schieferölbestandtheile etwa das gleiche Gewicht an Brom binden. Ist das zu untersuchende Material fest, oder trennt sich die Kohlenwasserstoffschicht nach dem Schütteln nicht von dem Wasser, so setzt man Petroleumäther zu, den man zuvor mit überschüssigem Bromwasser und dann mit Natronlauge bis zur Wiederentfärbung schüttelt.

Zur quantitativen Bestimmung des Pilocarpins hat A. Poehl schon früher die Ausfällung mit Phosphormolybdänsäure bei Gegenwart von Salzsäure und die Wägung des bei 100° getrockneten Niederschlages als die allein brauchbare Methode angegeben.*) Neuerdings hat er dieselbe auch zur Werthbestimmung der das Pilocarpin liefernden Jaborandiblätter empfohlen.**)

A. Christensen***) hat nun gelegentlich der Untersuchung einiger Pilocarpinpräparate die Methode anzuwenden versucht, sie lieferte ihm jedoch schon bei der Anwendung auf reine Salze viel zu hohe Resultate†) und bei der Pilocarpinbestimmung in den Jaborandiblättern ergab sie 10—20 mal so viel Alkaloid, als sich direct aus denselben abscheiden liess. Der Verfasser versuchte nun durch Uebersättigen der Lösungen der Salze mit Natronlauge, Ausschütteln mit Chloroform und Wägung des nach dem Verdunsten bleibenden Rückstandes das Pilocarpin zu bestimmen, kam aber auch so nicht zu brauchbaren Resultaten, da das Pilocarpin sich zum Theil zersetzt, wie es scheint unter Bildung einer Säure.

Befriedigende Resultate erhielt Christensen dagegen durch Ausfällen des in Wasser gelösten Pilocarpinsalzes mit Goldchlorid oder Natriumgoldchlorid, 24 stündiges Stehenlassen, Sammeln des Niederschlages auf einem gewogenen Filter und Wägen des bei 100° getrockneten Nieder-

*) Diese Zeitschrift **19**, 383.

) Pharm. Zeitschrift für Russland **19, No. 8. — Archiv d. Pharm. [3. R.] **17**, 51.

***) Pharm. Zeitschrift für Russland **20**; vom Verfasser eingesandt.

†) In 6 Fällen, wo Hydrate, Chloride und Nitrate mit einem Wasser- resp. Säuregehalt zwischen 13,5 und 25 % untersucht wurden, ergab die Methode aus 100 Theilen der Präparate zwischen 106,7 und 429,8 Theile Pilocarpin.

schlages. Da das Golddoppelsalz in Wasser etwas löslich ist, so bestimmte der Verfasser diese Löslichkeit und fand, dass 1 *cc* Wasser 0,00021 *g* des Doppelsalzes löst. Man bringt daher eine Correctur für den in Lösung bleibenden Niederschlag an, indem man das Filtrat und Waschwasser misst und für jeden Cubikcentimeter die angegebene Menge dem Niederschlag zuaddirt. Aus der Formel ergibt sich, dass 1106 Theilen des Niederschlages 430 Theile Pilocarpin entsprechen.

Die auf diese Art erhaltenen Zahlen für Pilocarpin in den oben erwähnten 6 Präparaten ergaben, mit den direct bestimmten Zahlen für Wasser und Säure zusammenaddirt, sehr nahezu 100, die grösste Abweichung betrug 1,42, die mittlere 0,24 %.

Zur Beurtheilung des Werthes reicht eine derartige Bestimmung nach dem Verfasser jedoch trotzdem nicht aus, da die chemisch nicht unterscheidbaren Präparate in ihrer physiologischen Wirkung sehr von einander abweichen, so dass neben der chemischen stets auch eine physiologische Untersuchung angestellt werden muss.*)

Ueber die Bestimmung der Alkaloide in Form von Pikrinsäureverbindungen habe ich in dieser Zeitschrift **21,** 415 berichtet. Ich will dem dort gesagten als Ergänzung noch folgende Notizen beifügen, die mir Herr Dr. Hager brieflich mitgetheilt hat.

Als Pikrinate lassen sich die meisten Alkaloide, Albumine und Albuminoide bestimmen, die Fällung geschieht am besten aus der wässrigen schwefelsauren Lösung mittelst gesättigter Pikrinsäurelösung. Da die Niederschläge in Wasser zu leicht löslich sind, müssen sie mit gesättigter Pikrinsäurelösung ausgewaschen werden. Durch Ausdrücken zwischen Fliesspapier lässt sich die anhängende Pikrinsäurelösung so vollständig entfernen, dass keine nach dem Trocknen wägbare Menge freier Pikrinsäure mehr anhaftet. Die letzten Spuren könnte man übrigens auch durch Auswaschen des getrockneten Niederschlages mit Petroleumäther entfernen. Das Abheben des Niederschlages vom Filter lässt sich ohne wägbaren Verlust ausführen. Beim Trocknen darf die Temperatur nicht über 40° steigen.

*) Vergl. hierzu den Artikel über die Alkaloide der Jaborandiblätter auf S. 580 dieses Heftes.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Bei Bestimmung des Salzgehaltes im Meerwasser hat H. Tornöe*) die Wahrnehmung gemacht, dass nach zwanzigstündigem Trocknen im Luftbade bei 170°—180° einerseits der Rückstand noch ungefähr 15 *mg* Wasser per Gramm Salz enthielt, andrerseits aber sich bereits so viel Chlormagnesium zersetzt hatte, dass die gefundene Magnesiamenge hinreichend gross war, um über 20 *mg* Salzsäuregas (per Gramm) zu neutralisiren. Um diese Fehlerquellen auszuschliessen bestimmte Tornöe den Salzgehalt des Meerwassers nach folgendem Verfahren: In einen mit dicht schliessendem Deckel versehenen tarirten Porzellantiegel wurden 30—40 *g* Seewasser eingewogen, im Wasserbade verdampft und, nachdem die Salze gut getrocknet waren, der Tiegel mit aufgelegtem Deckel ungefähr 5 Minuten lang über einer Bunsen'schen Lampe erhitzt, abgekühlt und wieder gewogen. Hiernach wurden die Salze in einer abgemessenen Menge titrirter Schwefelsäure gelöst und durch Zurücktitriren mit verdünnter Natronlauge von bekannter Stärke (Rosolsäure als Indicator) die durch Zersetzung des Chlormagnesiums gebildete freie Magnesia bestimmt. Aus den erhaltenen Zahlen liess sich der Gesammt-Salzgehalt des Meerwassers leicht berechnen. Streng genommen müsste allerdings von dem verbrauchten Säurequantum noch die dem Gehalte des Seewassers an kohlensaurem Natron entsprechende Menge in Abzug gebracht werden, doch ist der durch Vernachlässigung dieser Correctur gemachte Fehler ausserordentlich klein und zudem nahezu constant; bei Eliminirung desselben würde der Salzgehalt nur um etwa 0,0015 % vermindert werden. Zur Berechnung des Salzgehaltes aus der im Meerwasser bestimmten Chlormenge hat Verfasser den Coëfficienten 1,809 mit einem Fehler von ± 0,00076 und einem wahrscheinlichen Fehler der Einzelbeobachtung von ± 0,002 gefunden, während

*) Monatshefte für Chemie **1**, 540.

sich der Salzgehalt aus der Dichtigkeit mit Hülfe des Coëfficienten 131,9 mit einem Fehler von ± 0,058, und einem wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Beobachtungen von ± 0,15 ergibt.

Eine chemische Untersuchung des Tabakrauches hat Johann Molnár*) ausgeführt. Die interessante Arbeit lässt sich nicht gut im Auszuge wiedergeben, ich begnüge mich daher, auf dieselbe aufmerksam zu machen.

Eisenanalyse. Zur Bestimmung des Eisengehaltes in Eisenerzen bringt L. Pszczolka**) die aus 1,5—2 *g* Erz erhaltene Eisenchloridlösung auf 250 oder 500 *cc*, misst von derselben in zwei etwa 150 *cc* fassende Kölbchen je 25—50 *cc* ab, kocht zur Entfernung aller absorbirten Luft stark aus, lässt erkalten und setzt nun vorsichtig tropfenweise kohlensaures Natron hinzu bis der Kölbcheninhalt tief weingelb geworden ist. Hiernach soll die Lösung nur noch schwach sauer geblieben sein, was für die nachfolgende Titrirung von grösster Wichtigkeit ist, und letztere kann im kohlensäurehaltigen Raume ausgeführt werden. Nach Zusatz von 1—1,5 *g* festem Jodkalium***) lässt man aus einer Bürette Natriumhyposulfitlösung unter Umschwenken des Kölbchens zufliessen, bis die Farbe der Eisenlösung nur mehr schwach weingelb ist. Jetzt erst wird etwa 1 *cc* eines verdünnten ausgekochten Stärkekleisters zum Kölbcheninhalt gethan und unter langsam steigendem Erwärmen auf 60—70° bis zur vollständigen Entfärbung tropfenweise mit unterschwefligsaurem Natron weiter titrirt. Wird die bereits entfärbte Lösung nach einigen Minuten abermals blau, oder gelblichbraun und behält sie nicht längere Zeit hindurch ihr milchig-trübes Aussehen, so hat man entweder die Eisenchloridlösung zu wenig ausgekocht, oder man war mit dem Zusatz des unterschwefligsauren Natrons zu rasch vorgegangen. — Ich möchte noch besonders darauf hinweisen, dass Jodstärkelösung bekanntlich beim Erhitzen farblos wird, die angegebene Temperatur also jedenfalls nicht überschritten werden darf. W. L.

---

*) Chemische Untersuchung des Tabakrauches. Vorgetragen in der Fachsitzung der ung. biologischen Gesellschaft am 29. November 1881. Budapest 1882. Buchdruckerei von F. Buschmann. Vom Verfasser eingesandt.

) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1880 p. 633 durch Jahresber. f. chem. Technologie **27, 3.

***) Ueber die Methode der maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxydes mit Hülfe von Jodkalium siehe diese Zeitschrift **1**, 35, 214; **8**, 452; **11**, 74.

Nach A. Ledebur*) ist es äusserst schwierig, fettfreie und wasserfreie Eisenfeilspäne zu erlangen. In allen Werkstätten sind die vorhandenen Bohrmaschinen etc., ja selbst die Hände der Arbeiter mit Fett überzogen, und alle käuflichen Feilen werden bei ihrer Fabrikation mit einer starken Schicht theils harziger, theils fettiger Substanzen bekleidet. Durch Behandlung mit Aether oder Benzin, dann mit Alkohol und Trocknen in gelinder Wärme lässt sich dieser Ueberzug zum grössten Theil beseitigen; Spuren organischer Substanzen pflegen aber auch die mit so gereinigten Feilen erhaltenen Späne noch zu enthalten. Andrerseits verdichtet das Eisen an seiner Oberfläche Wasser schon bei der Probenahme, ein Theil desselben widersteht der Verflüchtigung selbst bei einstündigem Erhitzen auf 120° C. und entweicht erst bei etwa 200° C., einer Temperatur, welche bereits das Anlaufen der Späne befürchten lässt. Selbst Benzin, mit welchem Späne gereinigt worden waren, entwich erst über 120° völlig. Um Eisenspäne trocken und frei von organischen Substanzen zu erhalten, müssen dieselben in reinem trocknem Stickstoff**) ausgeglüht werden.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes bewirkt Ledebur durch Glühen der in vorbeschriebener Weise gereinigten Eisenspäne in einem Strome trocknen reinen Wasserstoffgases und Wägen des gebildeten Wassers im tarirten Absorptionsrohre. Das Wasserstoffgas wird aus Zink und verdünnter reiner Schwefelsäure entwickelt, durch Waschflaschen mit verdünnter Natronlauge, Bleioxydlösung in Kalilauge und Schwefelsäure, sodann durch ein zum Glühen erhitztes Rohr mit platinirtem Asbest***) geleitet. Sowohl Stickstoff wie Wasserstoff werden nach dem Passiren der Reinigungsflaschen noch durch mehrere Waschflaschen mit concentrirter reiner Schwefelsäure, schliesslich durch ein Rohr mit wasserfreier Phosphorsäure getrocknet.

---

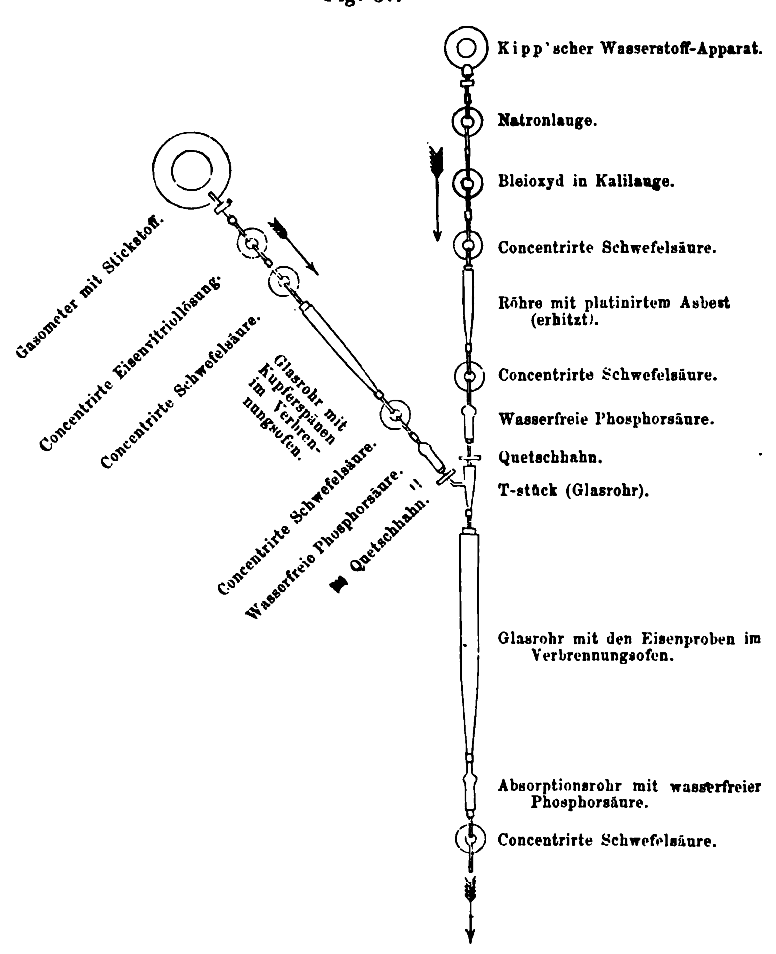
*) „Stahl und Eisen", Zeitschr. d. Ver. deutscher Hüttenleute 2. Jahrg. Heft 5; vom Verfasser eingesandt.

**) Durch Erwärmen von 100 *g* salpetersaurem Ammon, 100 *g* doppelt-chromsaurem Kali und 900—1000 *g* Wasser erhält man etwa 25 *l* Stickstoff, welche am geeignetsten im Gasometer über ausgekochtem und mit etwas Kalilauge versetztem Wasser aufgefangen werden. Zur Reinigung von den letzten Spuren der Oxyde des Stickstoffs muss das Gas bei der Benutzung noch zunächst durch concentrirte Eisenvitriollösung, dann durch glühende Kupferspäne geleitet werden.

***) Zur Beseitigung von zufällig aus der äusseren Luft in die Gasleitung gerathenem Sauerstoff, der z. B. bei längerem Stehen des Apparates stets eintritt, vermuthlich durch die Kautschukschläuche diffundirt.

Der benutzte Apparat ist in Fig. 37 schematisch dargestellt. Zum Glühen der Eisenspäne dient ein Glasrohr von circa 18 *mm* Durchmesser und 700 *mm* Länge, welches an der dem tarirten Wasserabsorptionsrohr zugekehrten Seite verjüngt ausgezogen ist, so dass die offene

Fig. 37.



Spitze denselben Durchmesser besitzt, wie das Ende des Absorptionsrohres und mit demselben daher direct durch einen kurzen Kautschukschlauch verbunden werden kann. Zur Ausführung der Operation werden etwa 15 *g* Eisenspäne auf breiten Porzellanschiffchen von der nicht ver-

jüngten Seite her in das Rohr geschoben, dann wird das letztere durch einen trocknen Kautschukstopfen mit eingestecktem Glasrohre, welches die Verbindung mit den Gasleitungen bewirkt, geschlossen. Der benutzte Verbrennungsofen soll etwa 550 *mm* lang sein, damit das Rohr an beiden Seiten ausreichend weit herausragt, um kühl zu bleiben. Man erhitzt zuerst die Kupferspäne in der Stickstoffleitung mit Hülfe eines kürzeren Verbrennungsofens, leitet alsdann, um jede Spur Sauerstoff auszutreiben, einen langsamen Strom Stickstoff durch den Apparat, der während dieser Zeit nur mittelst der später hinter das Absorptionsrohr placirten Schwefelsäurewaschflasche geschlossen ist. Die (mit Wasserstoffgas vorher völlig gefüllte) Wasserstoffleitung bleibt durch einen Quetschhahn abgesperrt. Nach $1^{1}/_{2}$—2 Stunden werden die Flammen unter dem Verbrennungsrohr entzündet und dasselbe im Stickstoffstrome allmählich zum Glühen erhitzt. Sobald die Schiffchen gleichmässig glühen, verstärkt man kurze Zeit den Stickstoffstrom, um alle flüchtigen Körper völlig auszutreiben, schaltet das tarirte Absorptionsrohr zwischen dem Verbrennungsrohre und der Waschflasche mit Schwefelsäure ein, schliesst den Quetschhahn der Stickstoffleitung und öffnet denjenigen der Wasserstoffleitung. Für das Glühen im Wasserstoffstrome genügen 30—45 Minuten. Man lässt im Wasserstoffstrome erkalten, entfernt nach abermals etwa 30 Minuten das Absorptionsrohr, verdrängt den in demselben befindlichen Wasserstoff durch phosphorsäuretrockne Luft und wägt. Schliesslich constatirt man auch den Gewichtsverlust, welchen der Inhalt der Schiffchen erlitten hat. Derselbe muss annähernd genau dem Sauerstoff des gewogenen Wassers entsprechen. Ist er geringer als dieser, so ist während des Versuches wahrscheinlich fremder Sauerstoff in den Apparat getreten, ist er beträchtlicher ($1^{1}/_{2}$—2 *mg*), so ergibt die Differenz die Summe der beim Glühen im Stickstoffstrom verflüchtigten Feuchtigkeit und organischen Substanz. Graues Roheisen enthielt keinen Sauerstoff; den höchsten Sauerstoffgehalt zeigte Schweisseisen von Gutehoffnungshütte (0,515 % im Mittel). Die mitgetheilten Beleganalysen zeigen gute Uebereinstimmung der doppelt ausgeführten Bestimmungen unter einander.

Blei in Zinnproben bestimmt Roux*) indem er 2,5 *g* der in Blattform übergeführten Legirung im Messkolben von 250 *cc* Inhalt mit 15 *cc* Salpetersäure behandelt, durch Kochen die Salpetersäure austreibt,

---

*) Bull. soc. chim. **35**, 596.

40 *cc* gesättigter Natriumacetatlösung zufügt und auf 250 *cc* anfüllt. Nach dem Absetzen des Niederschlages nimmt man 100 *cc* der überstehenden klaren *) Flüssigkeit und fügt 10 *cc* titrirter Lösung von Kaliumbichromat (7,13 *g* im Liter) **) hinzu. Nach dem Absetzen des Bleichromates gibt man wieder 10 *cc* der Lösung hinzu und führt so fort, bis die Farbe der Flüssigkeit den Ueberschuss des Bichromates anzeigt. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag aus und bestimmt den Ueberschuss des Bichromates mittelst einer Lösung, welche im Liter 75 *g* schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak und 25 *g* Schwefelsäure enthält. ***) Letztere wird unter einer Schicht Benzin oder Petroleumäther aufbewahrt, doch muss ihr veränderlicher Titer ziemlich häufig mit Hülfe der unveränderlichen Bichromatlösung wieder festgestellt werden. Als Endreaction benutzt Roux die Tüpfelprobe mit Ferridcyankalium. Die Methode wird im Pariser Stadtlaboratorium angewendet und soll auf etwa $^1/_{10}$ % genaue Resultate geben.

Die Bestimmung des Quecksilbers in seinen Erzen wird einem Berichte von Zdrahal †) zufolge in Idria nach Eschka's ††) Methode so ausgeführt, dass man die fein gepulverte abgewogene Probe †††) im Glühtiegel selbst mit etwa der Hälfte ihres Gewichtes Eisenfeile und etwas Mennige §) mit Hülfe des Hornlöffels mischt, welcher zum Abmessen der Mennige gedient hat, und in bekannter Weise weiter verfährt. Die Mennige zerstört beim Glühen das Bitumen der meisten Quecksilbererze, so dass nur bei Erzen, welche sehr reich an Bitumen sind, wie z. B. Stupp, der erhaltene Quecksilberspiegel mit einer öligen, grünlichgelben Schicht überzogen ist, welche durch Abspülen mit Aether entfernt wird. Bei derartigen Erzen ist es angezeigt, statt der Decke von Eisenfeile eine solche von Mennige zu verwenden. Resultate genau. Nach O. Hausamann's §§) Vorschlag würde statt Mennige chrom-

*) Bei Gegenwart von Zinnoxyd in dieser Flüssigkeit würden die Bestimmungen um ungefähr 2 % unrichtig ausfallen.

**) 1 *cc* derselben fällt 0,01 *g* Blei.

***) Wenn nach der Titrirung mit Eisen die Flüssigkeit nicht roth ist, so war zu wenig Natriumacetat zugesetzt worden.

†) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1881 p. 485; Jahresber. üb. d. Leistungen d. Technologie **27**, 104.

††) Diese Zeitschrift **11**, 344.

†††) Von einem Erz mit 30 % wägt man 0,5 *g* zur Probe.

§) Siehe diese Zeitschrift **19**, 198.

§§) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1881 p. 561; Jahresber. üb. d. Leistungen d. Technologie **27**, 106.

saures Bleioxyd anzuwenden sein; dasselbe soll jedoch, wie Ed. Teubner*) angibt, bei höherem Preise keine besseren Resultate geben, als Mennige.

Zur Bestimmung der Chlorsäure im Chlorkalk hat E. Dreyfus**) die folgende Methode ausgearbeitet. Zur Ausführung bedarf man: 1) Eine wässrige Lösung von 39—40 *g* Kupfersulfat im Liter; dieselbe enthält ungefähr 0,1 *g* metallisches Kupfer in 10 *cc*. 2) Eine Lösung von 15 *g* Zinnchlorür und 200 *cc* Salzsäure, mit Wasser zu 1 *l* aufgefüllt. 3) Eine wässrige Lösung von 5,917 *g* Kaliumchlorat in einem Liter Flüssigkeit; 10 *cc* derselben besitzen genau den Wirkungswerth von 0,05 *g* Calciumchlorat. Der Wirkungswerth der Titerflüssigkeiten wird bestimmt, indem man 10 *cc* der Kupferlösung in einem ungefähr 150 *cc* fassenden Kölbchen von farblosem Glase mit 50 *cc* Salzsäure bis zum Sieden erhitzt und mit Zinnchlorür bis zur Entfärbung versetzt. Der farblosen Flüssigkeit fügt man 5 *cc* Kaliumchloratlösung zu, welche eine entsprechende Menge Kupferchlorür oxydiren. Zur Reduction dieser letzteren wird man die äquivalente Menge Zinnchlorür verbrauchen, um dann die Flüssigkeit wiederum farblos zu erhalten.

Zur Prüfung des Chlorkalks werden 10 *g* desselben mit ungefähr 100 *cc* Wasser angerieben und allmählich mit kleinen Mengen Ammoniak versetzt bis letzteres in schwachem Ueberschuss vorhanden ist. Man kocht alsdann bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden, spült in einen 250 *cc*-Kolben, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf und lässt den meist eisenoxydhaltigen Niederschlag absitzen. Filtriren ist nicht nöthig. Wie oben werden nun 10 *cc* Kupferlösung mit 50 *cc* Salzsäure bis zum Sieden erhitzt, mit Zinnchlorür entfärbt, alsdann 50 *cc* der geklärten Chlorkalklösung zugefügt und bei Siedetemperatur mit Zinnchlorür auf farblos zurück titrirt. Durch einfache Rechnung ergibt sich aus den erhaltenen Zahlen die Menge des vorhanden gewesenen chlorsauren Kalkes.

Zur Untersuchung des Asphaltes soll man nach D. Claye***) denselben in Schwefelkohlenstoff lösen, das Filtrat zur Trockne verdunsten und so lange erwärmen, bis der Rückstand zu feinem Pulver zerrie-

*) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **29**, 675; Chemikerzeitung **6**, 26.

) Bull. soc. chim. de Paris **36, 202.

***) Gew.-Bl. f. Württemberg **33**, 502; Pharm. Zeitschr. f. Russland **21**, 30; Chemikerzeitung **6**, 8.

ben werden kann. 0,1 *g* des letzteren werden nun 24 Stunden lang mit 5 *cc* rauchender Schwefelsäure behandelt, alsdann langsam unter beständigem Abkühlen mit 10 *cc* Wasser versetzt, filtrirt und das Filtrat mit 100 *cc* Wasser verdünnt. Reiner Asphalt gibt eine farblose oder hellgelbe Flüssigkeit; bei Gegenwart von Pech, Kohlentheer etc. ist dieselbe dunkelbraun oder schwarz gefärbt.

Zur Prüfung auf Theerpech schüttelt H. Hauschild*) 1 *g* Asphalt, der vorher auf 200° erhitzt war, mit 5 *cc* Alkohol. Die so erhaltene Lösung zeigt schon bei einem Gehalte von nur 2 % Theerpech eine deutlich gelbe, grün fluorescirende Färbung, welche bei einem höheren Gehalte an Pech entsprechend intensiver wird.

Qualitätsnormen für Papier hat Hartig**) aufgestellt. Da die Arbeit Analytisches nicht enthält, begnüge ich mich auf die zur Benutzung bei Abgabe von Gutachten wichtigen Angaben aufmerksam zu machen. Dasselbe gilt bezüglich der einschlägigen Ausführungen von E. Hoyer.***)

Die Zuckerbestimmung im Scheideschlamme führt A. Nord†) aus, indem er in einer nicht zu kleinen Porzellanschale 20 *g* der zu untersuchenden, vorher gut durchgemischten Schlammprobe abwägt und mittelst eines kleinen Pistilles verreibt, ohne jedoch die Masse zu sehr über die Schalenwandungen zu verbreiten. Hierauf wird eine hinreichende Menge Ammoniumcarbonat, etwa 0,2 *g* oder mehr, zugemischt, das Ganze mit 20 *g* Sand sorgfältig gemischt und auf dem Wasserbade ausgetrocknet. Die halbtrockene, noch etwas teigartige, jedoch nicht mehr an der Schale haftende Masse sticht man mittelst des Spatels von der Schale und dem Pistill los und zerkleinert sie vorsichtig zu etwa erbsengrossen Stückchen ohne zu viel Pulver zu erzeugen, worauf man vollends austrocknen lässt. Die Brocken werden mittelst des Trichters in eine Scheibler'sche Extractionsröhre gefüllt, welche zweckmässig mit einem doppelten Filzscheibchen oder auch noch mit einer kleinen Filtrirpapierkapsel versehen ist, um das Hindurchdringen feiner Schlammtheilchen zu verhindern, und mit einer Schicht zusammengeknäuelten Filtrirpapieres ††) bedeckt. Man

*) D. Töpfer- u. Ziegler-Ztg. **12,** 404; Chemikerzeitung **5,** 955.

) Dingler's polyt. Journ. **241, 105.

***) Bayr. Ind.- u. Gewerbebl. 1881 p. 261 u. 407 durch Dingler's polyt. Journ. **241,** 358.

†) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie d. deutsch. Reichs 1881 p. 883.

††) um ein Zerfallen der Stückchen beim Aufgiessen des verdünnten Alkohols zu vermeiden.

tröpfelt nun von einem Gemisch aus etwa 15 *g* Wasser und 20 *g* Alkohol so viel in die Röhre, dass die Substanz durchfeuchtet ist und benutzt den Rest der Flüssigkeit dazu, Schale und Pistill zu reinigen. Ist auf diese Weise der ganze Inhalt der Schale in die Röhre gebracht worden, so wird der Rückflusskühler aufgesetzt und die Extraction in bekannter Weise ausgeführt. Dieselbe ist innerhalb einer halben Stunde völlig beendet.

Zur Bestimmung des Zuckergehaltes im Zuckerkalke wägt K. Stammer*) in einem kleinen Porzellanmörser das halbe Normalgewicht Zuckerkalk ab, reibt mit etwas Wasser zu einem möglichst gleichmässigen Brei an und setzt tropfenweise unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator Eisessig so zu, dass die Lösung erst ganz zuletzt schwach sauer wird. Bei normalem Zuckerkalk ist die Lösung so farblos, dass man sie in doppelter Röhre im Schatteninstrument polarisiren kann. Den Kalkgehalt des Zuckers (Alkalität) erfährt man durch Zerreiben von 2 *g* im Mörser mit Normal-Salpetersäure als Indicator. Zur Bestimmung der Reinheit wird der Zuckerkalk mit 1,5—2 Theilen heissem Wasser gemischt und im Wasserbade bei 60—80^0 saturirt. Nach dem Absetzen wird die klare Lösung unter Zusatz von Essigsäure ohne Bleiessig polarisirt.

Zur Werthvergleichung käuflicher Blauholzextracte bestimmte Reinhard**) den Gehalt derselben an Wasser, den in Aether löslichen Theil (Hämatoxylin) und den in Alkohol löslichen (Hämateïn). Es ergaben:

	Hämatoxylin	Hämateïn	Unlösl. Rückstand	Wasser
Käufliches Hämateïn	54,5 Proc.	28,7 Proc.	6,7 Proc.	10,1 Proc.
Franz. Blauholzextract	54,6 «	20,0 «	10,2 «	15,2 «
Sandford. Blauholzextract	51,4 «	10,8 «	17,4 «	20,4 «

Um eine Verfälschung von Blauholzextract mit Melasse oder anderen gährungsfähigen Stoffen nachzuweisen, versetzt E. Lauber***) eine Lösung desselben mit Hefe und bestimmt nach vollendeter Gährung den gebildeten Alkohol.

*) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie d. deutsch. Reiches 1881 p. 498 durch Jahresber. üb. d. Leistungen d. chem. Technologie **27**, 732.

) Deutsche Industriezeitung 1881 p. 252 durch Dingler's polyt. Journ. **241, 312.

***) Dingler's polyt. Journ. **241**, 312.

Den Nachweis einer Verfälschung von Orseille-Extract mit Anilinroth führt G. Heppe*) indem er zur wässrigen Lösung des Extractes Pikrinsäure fügt. Reines Extract wird durch letztere nicht gefällt, wohl aber Anilinroth, auch Anilinviolett. Sind diese Farbstoffe nur in sehr geringer Menge vorhanden, so bleibt der Niederschlag lange suspendirt, die Flüssigkeit erscheint bei durchfallendem Lichte fast klar und zeigt nur bei auffallendem Lichte eine braune Trübung, welche sich erst nach einigen Tagen vollständig zu Boden setzt.

Französisches Orseilleextract enthielt nach dem Verfasser 61,5 % Wasser, 38,8 % Trockensubstanz, 8,01 % Asche; deutsches Fabrikat 50,3 % Wasser, 49,7 % Trockensubstanz, 5,18 % Asche.

Ueber die Anwendung von Citronensäurelösung in der Phosphatanalyse haben A. Grupe, A. v. Ollech und B. Tollens**) eine Arbeit veröffentlicht, auf welche hier aufmerksam gemacht wird.

Die Bestimmung der Proteïnstoffe führt A. Stutzer***) nach folgendem Verfahren aus: 1 *g* der zerkleinerten durch ein 1 *mm*-Sieb gebrachten Substanz (bei stickstoffreichen animalischen Stoffen 0,5 *g*) wird in ein Becherglas geschüttet, mit einer Mischung von 1 *cc* Essigsäure und 100 *cc* Alkohol übergossen, zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten die Flüssigkeit in der Weise durch ein glattes Filter von 5 *cm* Radius filtrirt, dass nichts oder nur ganz minimale Mengen des Unlöslichen mit auf's Filter gelangen. Das Filter wird einigemal mit warmem Alkohol übergossen, um Essigsäure und gelöste Fette zu entfernen, und zurückgestellt. Den im Becherglase befindlichen Rückstand übergiesst man mit 100 *cc* Wasser, erhitzt zum Sieden oder erwärmt 10 Minuten lang im Wasserbade auf ungefähr 90°, versetzt die Flüssigkeit, nachdem sie halb erkaltet ist, mit 0,3—0,4 *g* $Cu\,\Theta_2\,H_2$ †), filtrirt nach einigen Minuten das Unlösliche auf das vorhin benutzte Filter, wäscht aus, wodurch alle etwa noch vorhandenen nicht proteïnartigen Stickstoff-

*) Chemikerzeitung **5**, 952.

) Landw. Versuchsstationen **27, 341; vergl. diese Zeitschrift **21**, 460.

***) Landw. Versuchsstationen **27**, 323; vergl. die früheren Angaben über die Methode in dieser Zeitschrift **20**, 307, 588, sowie Stutzer's „Untersuchungen über die Verdaulichkeit und die quantitative Bestimmung der Eiweissstoffe“ (Journal f. Landwirthschaft **29**, 473; vom Verfasser eingesandt).

†) was am besten durch Zufügen einer mit der Pipette abgemessenen Menge von der nach Fassbender bereiteten Anreibung (diese Zeitschrift **20**, 588) geschieht.

verbindungen in Lösung gehen, trocknet den Niederschlag bei 100—110° und bestimmt darin den Stickstoff durch Glühen mit Natronkalk.*) Die Differenz zwischen der hier gefundenen Zahl und dem Gesammtstickstoff des Untersuchungsobjectes entspricht der Menge vorhandener nichtproteïnartiger Verbindungen.

Zur quantitativen Bestimmung der Eiweissstoffe und der nicht eiweissartigen Stickstoffverbindungen hat E. Schulze bekanntlich umfassende Arbeiten veröffentlicht,**) welchen wiederum eine längere Abhandlung***) gefolgt ist. Bei dem grösstentheils polemischen Inhalt derselben begnüge ich mich, auf dieselbe aufmerksam zu machen.

Neue Beiträge zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kartoffelknollen von E. Schulze und E. Eugster†) werden hier nur erwähnt, da dieselben neue analytische Methoden nicht bringen.

Ueber die Holzfaserbestimmung und ihre Mängel††) haben C. Krauch und W. v. d. Becke eine Abhandlung veröffentlicht,†††) auf welche hier aufmerksam gemacht wird.

Alkalien im Höllensteine lassen sich nach Fr. Stolba§) leicht nachweisen, indem man einer klaren Lösung des Untersuchungsobjectes in möglichst wenig Wasser tropfenweise Kieselfluorwasserstoffsäure zusetzt. Trübung oder Fällung beweist Anwesenheit von Alkalien; die kleinsten Mengen derselben werden gefällt, wenn man der Flüssigkeit ein gleiches Volumen Alkohol zufügt. Betrachtet man den Niederschlag unter dem Mikroskope, so erscheint das Natriumsalz in Form hexagonaler Prismen, das Kaliumsalz als gelatinöse Masse oder kleine Würfelchen. Die Reaction soll sich auch zur quantitativen Bestimmung der Alkalien eignen. §§)

*) nach der im Journal f. Landw. 1880 S. 106 ausführlich mitgetheilten Weise.

) Siehe z. B. diese Zeitschrift **20, 141, 588 etc.

***) Landw. Versuchsstationen **27**, 449.

†) Landw. Versuchsstationen **27**, 357.

††) Vergl. diese Zeitschrift **8**, 479; **11**, 57; **16**, 498; **18**, 355; **21**, 292, besonders aber die Vorarbeiten der obigen Publication diese Zeitschr. **13**, 242; **20**, 143.

†††) Landw. Versuchsstationen **27**, 387.

§) Listy chem. **6**, 4 u. 5 durch Chem. Centralblatt [3. F.] **12**, 772.

§§) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **2**, 396, 397; **3**, 298; **4**, 160, 218; **9**, 96, 100; **13**, 59, 79.

Die Prüfung käuflichen Pankreatins bewirkt D. C. Moriarta*) indem er zwei grains vom Untersuchungsobjecte (0,12 *g*) im Reagircylinder mit 3 fluid drachms Wasser (5,32 *cc*) schüttelt, 7 Tropfen Stärkekleister**) zufügt und nach abermaligem Schütteln schnell die Flüssigkeit mit einem Tropfen Jodtinctur versetzt. Lag gutes Pankreatin vor, so tritt die blaue Jodstärkereaction auch bei noch so baldigem Zusatz der Jodtinctur nicht mehr ein. Wirkungslose Waare beeinträchtigt die Jodstärkebildung nicht. Die Menge Stärkekleister, welche durch Pankreatin umgewandelt werden kann, sowie die Schnelligkeit dieser Umwandlung bieten einen Maassstab zur Beurtheilung der Güte des Pankreatins. Auch sein Verhalten zu Milch (schnellere oder langsamere Verdauung derselben) kann demselben Zwecke dienen.

Die Bestimmung des Morphins in Opium und Opiumtinctur führt E. Mylius***) colorimetrisch aus. 0,5 *g* Opiumpulver werden mit etwa 10 *g* Wasser in einem 50 *cc*-Kölbchen gekocht, mit 3 *g* Bleiessig versetzt, zu 50 *cc* mit kaltem Wasser aufgefüllt, nach dem Umschütteln filtrirt und entweder das ganze Filtrat mit 15 Tropfen concentrirter Schwefelsäure gefällt, oder ein aliquoter Theil desselben mit der entsprechenden Menge Säure versetzt.†) Hierauf wird abermals filtrirt und sorgfältig darauf gesehen, dass das Filtrat absolut klar sei. Zum Vergleich stellt man eine Lösung von 0,1 *g* Morphin mit 3 *g* verdünnter Schwefelsäure in 100 *cc* Wasser her. Die Ausführung der Probe erfordert mindestens zwei einfache, einseitig zugeschmolzene Röhren von etwa 16 *cm* Länge und 1,5 *cm* lichter Weite, welche bis 20 *cc* in $^1/_5$ *cc* getheilt sind.††) Diese Gläser müssen immer völlig rein geputzt sein, da sich in ihnen, wenn sie durch mehrmaligen Gebrauch blind gewor-

---

*) Thesis presented to the College of Pharmacy of the City of New-York 1882, durch New Remedies **11**, 133.

**) 1 grain (0,06 *g*) Stärke in 100 *cc* Wasser.

***) Pharm. Centralhalle **22**, 97 und 105; vergleiche hierzu besonders die Methode von W. Stein, diese Zeitschrift **11**, 329, sowie die Bemerkungen Neubauer's ebendaselbst.

†) Dieser Zusatz bedingt einen geringfügigen Fehler, indem er das Flüssigkeitsquantum um eine geringe, bei der späteren Berechnung vernachlässigte Menge vermehrt.

††) Zum Zweck der Apothekenrevisionen, für welche sich diese Methode wegen ihrer raschen Ausführbarkeit besonders eignen soll, sind die Cylinder mit Marken bei 5, 10, 15 *cc* und von da aufwärts mit Theilung in $^1/_5$ *cc* bis 20 *cc* genügend vorbereitet.

den sind, das Wasser schwer vom Schwefelkohlenstoff trennt, vielmehr an der rauhen Wand im Bereiche des Schwefelkohlenstoffes hängen bleibt.

Die Ausführung ist nun folgende: In zwei der mit Korken versehenen Röhren bringt man zunächst je 5 Tropfen concentrirter Jodsäurelösung*) (oder 8—10 *cg* jodsaures Kali nebst zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure), hierauf 5 *cc* rectificirten Schwefelkohlenstoff und endlich 10 *cc* der reinen Morphiumlösung in das eine Rohr und 10 *cc* des vorbereiteten Opiumauszuges**) in das andere. Man setzt nun in Ruhe die Korke auf und schüttelt beide Röhren gleichzeitig nach der Uhr, wenn Jodsäure angewendet war, 2 bis 3 Minuten, bei Verwendung von jodsaurem Kali 3 bis 4 Minuten heftig und lässt dann absitzen. Ist dies geschehen, so vergleicht man die Färbungen des Schwefelkohlenstoffes mit einander. Sind dieselben in beiden Gläsern gleich intensiv, so enthält das Opium 10 % Morphin. Sind sie dagegen verschieden stark, so verdünnt man die stärker gefärbte Lösung***) so lange mit Schwefelkohlenstoff, bis Gleichheit der Farbennüancen hergestellt ist. Aus der Menge dieses Zusatzes lässt sich durch einfache Rechnung der Gehalt der resp. Lösungen und hieraus der des untersuchten Opiums an Morphin in bekannter Weise ermitteln. Die so erhaltenen Resultate sollen mit den nach Flückiger's Methode†) ermittelten Werthen übereinstimmen, aber nur auf etwa 0,5 % genau sein. Bei Untersuchung von Opiumtinctur††) nimmt man statt des Opiums die zehnfache Menge Opiumtinctur und behält im Uebrigen die obigen Verhältnisse bei. Die Anwesenheit des Alkohols stört nicht.

Hierzu bemerkt E. Heintz,†††) dass einige Kryställchen jodsaures Kali mit 5 *cc* Schwefelkohlenstoff übergossen nach Zufügung von zwei

---

*) Jodsäure im gleichen Gewicht Wasser aufgelöst.

**) Zweck dieser Versuchsanordnung ist, das ausgeschiedene Jod so wenig wie möglich mit den dasselbe absorbirenden Opiumbestandtheilen in Berührung zu bringen resp. zu lassen.

***) Nachdem man sich überzeugt hat, dass das dieselbe fassende Glas noch genau 15 *cc* Flüssigkeit enthält.

†) Diese Zeitschrift **19**, 118.

††) Tinctura Opii simplex und crocata.

†††) Pharm. Ztg. **26**, 238. Bezüglich des gleichfalls hier anzuführenden Vortrages von C. Schneider (Archiv d. Pharm. **219**, 87) muss auf das Original verwiesen werden.

Tropfen der vorgeschriebenen concentrirten Schwefelsäure stark Jod abscheiden, *) bei Anwendung einer entsprechenden Menge verdünnter (1:5) Säure findet dies nicht statt. Heintz hat in den nach Mylius durch etwa einstündiges Kochen mit Wasser erhaltenen extrahirten Rückständen bei Extraction derselben durch verdünnte Schwefelsäure noch erhebliche Mengen Morphin (Jod aus Jodsäure reducirende Substanz) gefunden. Ein und dasselbe Opium gab, mit Schwefelsäure extrahirt, colorimetrisch 12,4 %, mit Wasser extrahirt (nach Mylius) nur 8,6 % Morphin.

Nach einer weiteren Mittheilung hat Mylius**) seine colorimetrische Methode zur Entscheidung der Frage benutzt, ob bei der Morphinbestimmungsmethode von Flückiger***) alles Morhin auskrystallisirt oder nicht. Früher war Verfasser auf Umwegen zu dem Resultate gelangt, dass in den betreffenden Mutterlaugen und Waschwassern noch 0,088 *g* gelöst blieben, während van der Burgh diesen Verlust zu 0,1 *g* fand. Colorimetrisch wurde 0,1 und eher noch etwas darüber gefunden.

Auch Portes und Langlois†) haben ein Verfahren zur schnellen Bestimmung des Morphins im Opium angegeben, Albert B. Prescott und Joseph F. Geissler††) haben dasselbe Thema zum Gegenstand einer längeren Abhandlung gemacht. Ich begnüge mich, auf beide Arbeiten hier aufmerksam zu machen.

Ueber Prüfung der Benzoësäure und besonders über das Verhalten der verschiedenen Benzoësäuresorten des Handels und ihrer Natriumsalze gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung haben P. W. Bedford,†††) C. Schacht,§) C. Bernbeck,§§) E. Jacobsen,§§§)

*) Nach Mylius (Pharm. Centralhalle **22**, 409) rührt diese Abscheidung von einer Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs her, welche nicht eintritt, wenn man mit feuchten Reagircylindern arbeitet.

) Pharm. Centralhalle **22, 115.

***) Diese Zeitschrift **19**, 118.

†) Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung **3**, 41; New Remedies **11**, 64.

††) New Remedies **9**, 356.

†††) Pharm. Journal and Transactions Juli 1881.

§) Arch. d. Pharm. **219**, 321.

§§) Pharm. Ztg. **26**, 101.

§§§) Industrie-Blätter **18**, 400.

E. Mylius,*) Vulpius,**) O. Schlickum,***) Ed. Schaer†) und schliesslich C. Leuken††) Mittheilungen gemacht, die im Original nachgelesen werden müssen, um verwerthbar zu sein. Schlickum unterbreitet der experimentellen Kritik noch das folgende neue Prüfungsverfahren: Schüttelt man 0,1 *g* aus Harz (gleichviel ob Siam- oder Sumatra-Benzoë) sublimirte Benzoësäure mit einigen Cubikcentimetern Wasser, gibt mehrere Tropfen Silberlösung, darauf überschüssigen Salmiakgeist hinzu und erhitzt die klar gewordene Flüssigkeit zum Sieden, so färbt sie sich bräunlich bis schwärzlich, je nach Menge des vorhandenen Brandöles. Toluol-Benzoësäure, auch solche die unter Zugabe von $^1/_{10}$—$^1/_2$ Benzoë sublimirt war, sowie auf nassem Wege hergestellte Benzoësäure gaben die Reaction nicht; Harnbenzoësäure wurde nicht geprüft. Nach Versuchen von Hoffmann (Klitschdorf) und C. Schneider†††) ist das Verfahren in dieser Gestalt nicht zuverlässig und bedarf mindestens einer genaueren Präcisirung der Quantitätsverhältnisse der anzuwendenden Reagentien.

Zur Untersuchung von Verbandmitteln haben E. Geissler§) und K. Seubert§§) Beiträge geliefert, auf welche hier aufmerksam gemacht wird.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Die Bestimmung des Harnstoffs mit unterbromigsaurem Natron ist neuerdings von E. Quinquaud§§§) zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht worden. In dem ersten Theile seiner Arbeit

*) Pharm. Ztg. **26**, 771; **27**, 288.

) ebendaselbst **26, 771.

***) Pharm. Ztg. **27**, 175; siehe übrigens auch C. Schneider (Sprottau) Pharm. Ztg. **27**, 146, 272; Archiv d. Pharm. **220**, 401.

†) Archiv d. Pharm. **220**, 425.

††) Archiv d. Pharm. **220**, 518.

†††) Archiv d. Pharm. **220**, 411.

§) Pharm. Centralhalle **22**, 355.

§§) Ueber eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der Carbolsäure in Verbandstoffen, Archiv d. Pharm **218**, 321.

§§§) Moniteur scientifique [3. sér.] **11**, 641.

beschäftigt sich Quinquaud mit dem von Knop und Hüfner*) eingeführten Verfahren, bei dem die Harnstoffmenge aus dem bei der Zersetzung mit Bromlauge freiwerdenden gasförmigen Stickstoff berechnet wird, und sucht namentlich die Bedingungen zu ermitteln. unter denen diese Zersetzung die von der Theorie verlangte Stickstoffmenge liefert. Zu diesen Versuchen bedient er sich eines eigenen »Ureometers« (Azotometers) von relativ einfacher Construction, betreffs dessen näherer Beschaffenheit wir auf das Original verweisen müssen. Nach mannigfachem Probiren findet Quinquaud, dass eine Bromlauge, welche durch Zusatz von 3 *cc* Brom zu 100 *cc* einer Natronlauge von 1,33 spec. Gew. erhalten wird, allen Anforderungen entspricht, indem sie aus Harnstofflösungen von bekanntem Gehalt die theoretisch verlangte Menge Stickstoff entwickelt, und empfiehlt dieselbe zu allgemeiner Verwendung. Indessen erscheint die Richtigkeit der Angaben Quinquaud's bereits in Frage gestellt, da C. Arnold**) bei einer Nachprüfung derselben mit der von Quinquaud angegebenen Bromlauge keine vollständigere Ausbeute erzielte, als mit Laugen früher angegebener Concentration, nämlich 94,8—97,8 % des berechneten Stickstoffvolums. Um der Theorie näher kommende Werthe zu erhalten, fand C. Arnold eine Steigerung des Bromgehaltes bis zu 8 *cc* auf 100 *cc* 20 procentiger Natronlauge nothwendig. Bei Anwendung auf geringe Mengen Harnstoff, z. B. 0,010 *g*, wurden mit dieser Lösung über 99 % der berechneten Stickstoffmenge erhalten. Mit Zunahme des vorhandenen Harnstoffs nahm die Genauigkeit der Bestimmung etwas ab. Bei Anwendung dieser Lauge auf Harn, in welchem vorher der Harnstoffgehalt nach Liebig-Pflüger's Verfahren ***) ermittelt worden war, erhielt Arnold nahezu dieselben Zahlenwerthe. Zugleich stellte sich heraus, dass Erhöhung der verwendeten Harnmenge keine Verminderung der Ausbeute, eher eine kleine Vermehrung derselben zur Folge hatte. So lieferten 5 *cc* Harn, die der Bestimmung nach Liebig-Pflüger zufolge 0,175 *g* Harnstoff enthielten, mit der 8,0 procentigen Bromlauge gemischt

nach 15 Minuten 65,0 *cc* Stickstoff = 0,1757 *g* Harnstoff,
» 60 » 66,8 » » = 0,1805 » »

Arnold hält es danach für möglich, durch Anwendung einer Hypobromitlösung von höchster Concentration zu einer rasch ausführ-

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 299.
) Repertorium d. analytischen Chemie **2, 4.
***) Diese Zeitschrift **19**, 375.

baren Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Harn zu gelangen, die allerdings an Genauigkeit dem Liebig-Pflüger'schen Verfahren nachstünde.

Erwähnt sei noch, dass sich Arnold zur Zersetzung des Harns mit Bromlauge keiner der zahlreich beschriebenen Apparate, sondern der Winkler'schen Gasbürette in der von Hempel angegebenen Modification bedient.

Quinquaud*) hat ferner, wie früher schon Plehn,**) die Bromlauge zur directen titrimetrischen Bestimmung des Harnstoffs in Verwendung gezogen. Er bedient sich dabei einer Lauge, deren Wirkungswerth vorher durch Titriren mit arsenigsaurem Natron festgesellt wurde. Bei der Titerstellung lässt Quinquaud zu 10 *cc* einer $^1/_{10}$ Normalarsenlösung (4,95 *g* arsenige Säure und 2,65 *g* trocknes kohlensaures Natron im Liter), welche mit einem Tropfen schwefelsaurer Indigolösung grünlichgelb gefärbt worden, so lange die zu prüfende Bromlauge zutröpfeln, bis die gelbe Färbung verschwindet. Hierzu bedarf es von der Quinquaud'schen Lauge circa 11 *cc*. Unter Zugrundelegung der Gleichung:

$$CO(NH_2)_2 + 3\,NaOBr = 3\,NaBr + CO_2 + N_2 = 2\,H_2O$$

zeigen diese 11 *cc* Bromlauge = 10 *cc* $^1/_{10}$ Normalarsenlösung, 0,01 *g* Harnstoff an.

Bei der Ausführung der Bestimmung verfährt Quinquaud in der Weise, dass er zunächst die titrirte Bromlauge aus einer Bürette so lange zu einem abgemessenen Volum Harnstofflösung zufliessen lässt, bis keine Gasentwicklung mehr erfolgt, nimmt hierauf den zugesetzten Ueberschuss von Brom mit Hülfe einer geringen Menge der Arsenlösung zurück, färbt die Flüssigkeit mit einem Tropfen Indigolösung und führt nun die Titrirung durch Zusatz von Bromlauge bis zur Entfärbung zu Ende. Das Volum der verwendeten Bromlösung weniger jener Quantität, welche dem Titer nach zur Oxydation der zugesetzten arsenigen Säure nöthig ist, ergibt die Menge Brom, welche zur Zersetzung des Harnstoffs verbraucht wurde. Die Berechnung ist durch oben angeführte Zahlen gegeben.

Auch diese Angaben Quinquaud's sind bereits Gegenstand einer Nachprüfung seitens C. Arnold's***) gewesen. Derselbe gelangte zum

*) Moniteur scientifique [3. sér.] **11,** 661.

) Diese Zeitschrift **14, 383.

***) Repertorium d. analyt. Chemie **2,** 6.

Theil zu abweichenden Resultaten. Zunächst fand er, dass eine nach Quinquaud bereitete Hypobromitlösung nicht immer den von Quinquaud geforderten Titer, circa 11,0 *cc* = 10 *cc* 1/10 Normalarsenlösung, besitzt, da das Brom des Handels von sehr verschiedenem specifischem Gewichte sein kann. Ferner vermochte Arnold bei Ausführung der Titrirung an reinen Harnstofflösungen mit der angegebenen Lauge nicht mehr als 98 % des angewandten Harnstoffs wiederzufinden, während es ihm gelang, sich durch Verwendung seiner oben angeführten 8procentigen Bromlösung dem theoretischen Werthe noch weiter zu nähern. Doch gilt beides nur für reine Harnstofflösungen. Bei Ausführung mit Harn ergab die Titrirung 2—3 % mehr Harnstoff als nach Liebig-Pflüger's Verfahren, was sich daraus erklärt, dass bei der Titrirung alle auf unterbromigsaures Natron reducirend wirkenden Harnbestandtheile in Anrechnung kommen, während bei dem Verfahren von Knop-Hüfner blos das aus den zersetzten stickstoffhaltigen Substanzen frei gewordene Stickstoffgas in Anschlag kommt. Arnold hält daraufhin die Quinquaud'sche Methode, ebenso wie die übrigen auf Anwendung von Brom beruhenden Verfahren, für ungeeignet zu streng wissenschaftlichen Bestimmungen und zieht das Liebig-Pflüger'sche Verfahren zu solchem Zwecke bei Weitem vor.

Den Nachweis des Zuckers im Harn mit alkalischer Kupferlösung hat Worm Müller*) im Anschlusse an frühere Untersuchungen**) zum Gegenstande eingehender Studien gemacht und seine Erfahrungen in mehreren Abhandlungen niedergelegt. W. Müller bespricht zunächst das Verhalten der normaler Weise im Harn vorkommenden, auf Kupferoxyd reducirend wirkenden Substanzen, der Harnsäure und des Kreatinins.

Danach vermag 1 Molecül Harnsäure (W. Müller verwendet eine 0,1 procentige Lösung von saurem harnsaurem Natron) bei genügendem Ueberschuss von Alkali 2 Molecüle Kupferoxyd, doch nur vorübergehend, in Lösung zu erhalten und bei Kochhitze im Maximum 2 Molecüle Kupferoxyd zu reduciren, wie bereits von Brücke festgestellt worden ist. Zur vollständigen Reduction bedarf es der Anwesenheit überschüssigen gelösten Kupferoxyds, weshalb sich zur Anstellung dieser Reaction die Fehling'sche Lösung empfiehlt.

*) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie **27**, 22—139.
) Diese Zeitschrift **20, 566 und 574.

Die Empfindlichkeit der Probe ist eine sehr beträchtliche, da 0,00035 *g* Harnsäure in 5 *cc* Flüssigkeit noch deutliche Abscheidung von Kupferoxydul geben. Wird dagegen der Harnsäurelösung blos die Hälfte der zur vollständigen Reduction nothwendigen Kupfermenge oder noch weniger hinzugefügt, so bleibt beim Erhitzen entweder das Kupferoxydul in Lösung, oder es erfolgt Abscheidung von weissem, flockigem harnsaurem Kupferoxydul. Nur bei sehr verdünnten Harnsäurelösungen (unter 0,05 %) kann auch in solchen Fällen deutliche Abscheidung von rothem Kupferoxydul erfolgen. Auf die Vollständigkeit der Reduction ist überdies die Temperatur von Einfluss, besonders bei Anwesenheit von Seignettesalz. So gelingt es bei 60—70° nicht — im Gegensatz zu Traubenzucker — eine charakteristische Reaction mit Fehling'scher Lösung zu erzielen; es kommt dabei in der Regel blos zur Bildung von harnsaurem Kupferoxydul.

Alkalische Harnsäurelösung besitzt ferner das Vermögen, Kupferoxydul in Lösung zu halten und dadurch den Nachweis des Zuckers zu erschweren; doch macht sich dieser Uebelstand nur bei ungenügendem Kupferzusatz ($1^1/_4$—1 Molecül Kupfersulfat oder weniger auf 1 Molecül Harnsäure) und geringem Zuckergehalt geltend. Bei Anwendung entsprechender Mengen Kupferlösung ist die Ausfällung eine vollständige, nur kommt dann das durch Oxydation der Harnsäure gebildete Kupferoxydul mit in Betracht.

Eine Verwechselung der Harnsäure mit Zucker ist leicht auszuschliessen, da man die Harnsäure durch Ausfällen mit Salzsäure oder Filtriren durch Thierkohle leicht entfernen kann. Andererseits kann man aus harnsäurehaltiger Lösung den Zucker durch Vergährung mit Hefe eliminiren. Nach dem oben Mitgetheilten lässt sich überdies die Probe unter solchen Bedingungen anstellen, dass nur der Zucker, nicht aber die Harnsäure Kupferoxydul-Ausscheidung bewirkt, nämlich bei einer Temperatur von 60—70° unter Anwendung von Fehling'scher Lösung. In diesem Falle steht die Probe nach W. Müller's Versuchen, was die Harnsäure betrifft, so sehr an Empfindlichkeit zurück, dass man sie als constant ausbleibend bezeichnen kann, während unter gleichen Umständen noch sehr geringe Mengen Zucker mit Leichtigkeit nachgewiesen werden können.

Nicht minder störend als die Anwesenheit von Harnsäure wirkt bei dem Zuckernachweis die Gegenwart von Kreatinin. Dasselbe reducirt Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit, wenn auch erst nach

längerem Erwärmen, und das gebildete Kupferoxydul wird gewöhnlich aufgelöst erhalten. Nur bei anhaltendem Erhitzen auf 90—100° und bei Anwesenheit eines Kupferüberschusses kommt es zur Ausscheidung.

Das Reductionsvermögen des Kreatinins ist übrigens verhältnissmässig gering, da 1 Molecül Kreatinin selbst bei Kochhitze nicht mehr als 0,75 Molecüle Kupferoxyd zu reduciren scheint. Von praktischer Wichtigkeit ist sein Lösungsvermögen für Kupferoxydul; es vermag unter Umständen mehr Kupferoxydul aufzulösen, als es selbst bilden kann. Dieser Uebelstand fällt namentlich bei Gegenwart kleiner Zuckermengen in's Gewicht, während aus Lösungen, welche über 0,1 % Zucker enthalten, das Kupferoxydul trotz Anwesenheit von Kreatinin bis auf Spuren ausfällt. Immerhin kann es den Nachweis von circa 0,02 % Zucker oder weniger im Harn schwierig machen. W. Müller erhielt bei der Trommer'schen Probe keine Fällung, wenn die Lösung 0,02 % Zucker neben 0,1 % Kreatinin enthielt, wohl aber trat bei gleichem Zuckergehalt Fällung ein in 0,09 procentiger Kreatininlösung. 0,015 bis 0,010 % Zucker liessen sich noch neben 0,05 % Kreatinin, 0,007 % Zucker neben 0,025 % Kreatinin entdecken. Bei Temperaturen unter 100° wirkt das Kreatinin gleichfalls reducirend, nur bleibt das gebildete Kupferoxydul gewöhnlich in Lösung; fast ausnahmslos geschieht dies bei 70—80°, wenn man sich der Fehling'schen Lösung bedient, welches Moment zur Unterscheidung von Zucker benutzt werden kann. Doch kann auch bei 70° eine schwache Zuckerreaction durch anwesendes Kreatinin unkenntlich gemacht werden. So vermochte W. Müller 0,023 % Zucker neben 0,07 % Kreatinin, nicht aber neben 0,1 % nachzuweisen u. s. f.

W. Müller bespricht weiterhin das Verhalten des normalen Harns bei der Trommer'schen Probe. Er macht zunächst darauf aufmerksam, dass die vielfach verbreitete Meinung, ein Harn, der nach Zusatz von Alkali Kupferoxyd bis zu blauer Färbung aufzulösen vermag, enthalte Zucker, nur beschränkte Giltigkeit habe, da zuckerfreie Harne öfters Kupferoxyd bis zu grünblauer, ja zu reinblauer Lösung aufzunehmen im Stande sind.

Welchen Stoffen des normalen Harns, ausser der in so geringer Menge vorhandenen Harnsäure, die Fähigkeit zukommt, Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit in Lösung zu erhalten, ist noch nicht genauer untersucht. Kreatinin und Harnstoff können nach des Verfassers Versuchen keinen Antheil daran haben.

Betreffs des Reductionsvermögens normaler Harne vermochte W. Müller durch Titrirungen vor und nach Harnsäureabscheidung festzustellen, dass ungefähr ein Viertheil desselben von der Harnsäure bedingt sei. Ob die übrigen drei Viertheile ausschliesslich auf Rechnung des Kreatinins oder aber, was wahrscheinlicher, noch anderer unbekannter reducirender Substanzen zu setzen seien, bleibt unentschieden. Dass die öfter angeschuldigten Farbstoffe des Harns dabei keine Rolle spielen, lässt sich daraus entnehmen, dass mit Thierkohle entfärbter Harn in dieser Richtung kein wesentlich verschiedenes Verhalten zeigt.

Die vielfachen Bemühungen W. Müller's, die Schwierigkeiten, welche der Trommer'schen Probe aus der Anwesenheit reducirender und Kupferoxydul lösender Substanzen im Harn erwachsen, durch genaue Ermittelung des nöthigen Kupfer- und Alkalizusatzes, Aenderung der Zersetzungstemperatur u. s. f. für alle Fälle zu beseitigen, erwiesen sich als vergeblich; doch gelangte der Verfasser dabei zu einer Modification der Probe, welche einerseits mit für praktische Zwecke ausreichender Genauigkeit den Nachweis sehr kleiner Zuckermengen (über 0,025 % Trauben- oder Milchzucker) zuverlässig zu führen, andererseits die oft gestellte Frage, ob ein bestimmter Harn zuckerfrei, mit gleicher Genauigkeit, d. h. bis auf 0,025 % herab, verneinend zu beantworten gestattet.

Er bedarf dazu einer alkalischen Seignettesalzlösung (5,6 % KOH oder 4 % $NaOH$) und einer 2,5 procentigen Lösung von krystallisirtem Kupfervitriol.

Die Probe selbst — W. Müller bezeichnet sie als »modificirte Fehling'sche Probe« — gestaltet sich folgendermaasen: Mit einer Pipette werden 5 *cc* filtrirten eiweissfreien Harns abgemessen, dann in einem Reagensglas zum Sieden erhitzt; gleichzeitig wird eine Mischung von 1—1,5 *cc* der Kupferlösung und 2,5 *cc* alkalischer Seignettesalzlösung zum Kochen gebracht. Das Sieden wird bei beiden Flüssigkeiten gleichzeitig unterbrochen und 20—25 Secunden nachher werden sie zusammen gemischt. In diesem Augenblick ist die Temperatur über 70°, sinkt aber bald unter 60°, so dass der Totaleffect ungefähr einem gleich lang währenden Erwärmen auf 60—70° gleichkommt.

Unmittelbar nach dem Mischen erscheint die Flüssigkeit gewöhnlich blaugrün; die Ausscheidung von Kupferoxydul erfolgt entweder sofort, oder bei geringem Zuckergehalt in den nächsten 5—10 Minuten. Meist tritt das Kupferoxydul als feiner, in der Flüssigkeit gleichmässig ver-

theilter Niederschlag auf, der sich bei auffallendem Lichte durch schmutzig gelbgrüne Trübung zu erkennen gibt. Erhält man keinen Niederschlag mit 1—1,5 *cc* Kupferlösung, so muss die Probe mit steigenden Quantitäten, 2, 2,5, 3 *cc* u. s. w. wiederholt werden, bis entweder Ausscheidung eintritt, oder bis die Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wird. Wenn Zucker vorhanden, so tritt bei einer oder der anderen Concentration sicher Ausfällung von Kupferoxydul ein.

Nach den Erfahrungen des Verfassers übertrifft diese »modificirte Fehling'sche Probe« bei Ausführung im Harn sowohl die eigentliche Trommer'sche Reaction, wie auch die Probe mit alkalischer Wismuthlösung an Empfindlichkeit. In normalen Harnen, die durch Zusatz von diabetischem Urin auf einen Zuckergehalt von 0,025 % gebracht waren, trat constant Reduction ein; das Ausbleiben derselben in den ersten 10 Minuten berechtigt sonach zu dem Schluss, der untersuchte Harn sei zuckerfrei, genauer ausgedrückt, er enthalte weniger als 0,025 % Zucker.

Andererseits ist bei positivem Ausfallen der Reaction zuverlässig anzunehmen, dass die Reduction durch die Gegenwart von Trauben- oder Milchzucker, nicht etwa anderer reducirender Substanzen, bedingt ist. Seit Jahren fortgesetzte tägliche Untersuchungen der Harne verschiedenster Individuen haben nämlich Müller gelehrt, dass die Probe nur ganz ausnahmsweise in Fällen eintritt, wo das Reductionsvermögen auch nach Einleitung der Gährung bestehen bleibt, somit nicht durch Zucker bedingt sein kann. In zweifelhaften Fällen empfiehlt er überhaupt als letztes Auskunftsmittel, den Harn 24—48 Stunden hindurch mit Hefe bei 20° stehen zu lassen. Tritt nach dieser Zeit noch Reduction ein, so ist Anwesenheit von Zucker auszuschliessen. Vorkommnisse der Art, bei denen es sich stets nur um minimale Zuckermengen handeln kann, kommen übrigens in praxi kaum in Betracht, da man einerseits bei Bestand von Zuckerharnruhr durch Zufuhr von Kohlehydraten den Zuckergehalt auf eine jeden Zweifel ausschliessende Höhe bringen kann, andererseits nach Müller's Erfahrungen auch bei anscheinend ganz gesunden Individuen öfter ein vorübergehender Gehalt des Harns an gährungsfähiger reducirender Substanz, circa 0,025—0,05 % Traubenzucker entsprechend, angetroffen wird.

Zum Schluss bespricht W. Müller das Verhalten des entfärbten Harns zur Trommer'schen Probe. Zur Entfärbung bedient er sich fein pulverisirter und gut gereinigter Blut- oder Knochenkohle, welche

auf ein Filter gebracht und durch Zutröpfeln von Harn in einen Teig verwandelt wird. In der Mitte bildet man eine Vertiefung, in die man nach und nach den Harn einschüttet mit der Vorsicht, ihn nicht über das Niveau der Kohlenschicht steigen zu lassen. Man erzielt dann durch einmalige Filtration in der Regel völlige Entfärbung. So erhaltener farbloser Harn zeigt übrigens, da er zwar keine Harnsäure mehr, aber noch Kreatinin enthält, die gleichen Reductionsverhältnisse, wie der ursprüngliche Harn; auch die Empfindlichkeit der Zuckerproben erscheint nicht gesteigert, nur scheidet sich bei Vorhandensein von sehr geringen Zuckermengen das Kupferoxydulhydrat reiner gelb aus, was etwaigen Verwechselungen vorbeugt.

Das von Seegen*) empfohlene Anstellen der Zuckerprobe »im zweiten oder dritten Waschwasser« der Kohle fand W. Müller ohne besonderen Vortheil. Zwar enthält das Waschwasser weniger Kupferoxydul lösende Substanzen, aber die Zuckermenge, welche beim Auswaschen in dasselbe gelangt, ist so geringfügig und veränderlich, dass das Ausbleiben der Reduction nicht mit der nöthigen Sicherheit auf Abwesenheit von Zucker zu schliessen gestattet.

Ueber Metalbumin und Paralbumin. O. Hammarsten**) hatte Gelegenheit, eine Reihe von Ovariencysten-Flüssigkeiten zu untersuchen, welche als vorwiegenden eiweissartigen Bestandtheil Scherer's Metalbumin oder Paralbumin enthielten. Die metalbuminhaltigen Flüssigkeiten zeigten die charakteristische, zähe, Gummischleim ähnliche Beschaffenheit. Verdünnt und filtrirt boten sie in Uebereinstimmung mit Scherer's Angaben nachstehende Reactionen dar: Alkohol erzeugte faserige, fast Fibrin ähnliche Fällung, die unter Alkohol monatelang ihre Löslichkeit bewahrte. Beim Sieden wurde die Flüssigkeit opalisirend bis milchweiss, doch gelang es auch beim vorsichtigsten Säurezusatz nicht sichtbare Fällung zu erzielen. Auch Gerbsäure und Essigsäure mit und ohne Ferrocyankalium waren ohne fällende Wirkung. Die Flüssigkeit wurde nur dickflüssiger, mehr schleimig. Ein gleiches Verhalten zeigte sie auf Zusatz von Salzsäure und Ferrocyankalium. Durch Salpetersäure wurde sie erst opalisirend, dann dickflüssig, darauf allmählich gelb; deutlicher Niederschlag trat in keinem Zeitpunkte ein. Millon's Reagens gab beim Sieden rothbraune Farbe. Queck-

*) Diese Zeitschrift **11**, 355.

) Zeitschrift f. physiologische Chemie **6, 194.

silberchlorid bewirkte keine Fällung; die Flüssigkeit wurde nur schleimig und dickflüssig. Bleiessig erzeugte flockigen, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisessig (Adamkiewicz's Reagens) wurde schön violette Flüssigkeit erhalten. Schwefelsaure Magnesia, in Substanz eingetragen, brachte nicht die geringste Fällung hervor; Erhitzen der gesättigten Lösung hatte wohl Opalescenz, aber nicht die Abscheidung eines Niederschlags zur Folge. Ebensowenig war durch Zusatz des gleichen Volumens gesättigter Kochsalzlösung und Versetzen mit 1 % Salzsäure Fällung zu erzielen.

Durch wiederholtes Fällen mit Alkohol und Auflösen des Niederschlages in Wasser gereinigtes Metalbumin bot genau die gleichen Reactionsverhältnisse. Die Analyse der mit warmem Alkohol und Aether erschöpften und bei 110—115° getrockneten Substanz lieferte Zahlen, die das Metalbumin dem Mucin nahe stellen: 49,44—50,05 % C, 6,84 bis 7,11 % H, 10,26—10,30 % N, 1,25 % S neben 1,1—1,4 % Asche.

Dieses analytische Ergebniss im Zusammenhalt mit der charakteristisch schleimigen Beschaffenheit der wässerigen Lösung veranlassen Hammarsten, das Metalbumin, das ja doch mit Albumin nichts zu schaffen hat, unter dem Namen Pseudomucin den Schleimsubstanzen zuzugesellen. Vom Mucin unterscheidet es sich durch seine Nichtfällbarkeit mit Essigsäure und seine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Alkoholeinwirkung. Ein dem Pseudomucin mit anderen Schleimstoffen gemeinsames Moment ist seine Fähigkeit, bei Behandlung mit verdünnten Säuren Kupferoxyd reducirende Substanz abzuspalten. Doch fällt diese Aehnlichkeit weniger in's Gewicht, seit Landwehr*) gezeigt hat, dass diese Reaction dem Mucin nicht nothwendig zukommt.

Häufiger als das Auftreten von Metalbumin beobachtet man in Ovarialflüssigkeiten das Vorkommen von sogenanntem Paralbumin. Solche paralbuminhaltige Flüssigkeiten zeigen ein wechselndes Verhalten, indem sie bald die typischen Reactionen des Serumalbumins und Serumglobulins, bald wieder jene des Pseudomucins stärker hervortreten lassen. Da es Hammarsten gelang, durch Mischung von reiner Pseudomucinlösung mit Blutserum Flüssigkeiten zu erhalten, die sämmtliche Reactionen des vermeintlichen Paralbumins darboten, so hält er in Uebereinstimmung mit Hoppe-Seyler das Paralbumin für ein Gemenge,

*) Zeitschrift f. physiolog. Chemie 5, 371.

das neben Pseudomucin wechselnde Mengen Eiweiss, meist Serumalbumin, enthält. Diese Ansicht findet weitere Stütze in dem Ergebniss der Analyse verschiedener Paralbuminpräparate, demzufolge die Zusammensetzung des Paralbumins zwischen jener des Pseudomucins und des Serumalbumins schwankt.

Nach dem Gesagten läuft der Nachweis des «Paralbumins», welcher für die Erkennung der Abstammung einer Flüssigkeit aus einer Ovariencyste von praktischer Bedeutung ist, auf den Nachweis des Pseudomucins hinaus und wäre überhaupt der Name «Paralbumin» als gegenstandslos völlig fallen zu lassen.

Mit Recht verwirft Hammarsten die früher gebräuchlichen, immer wieder empfohlenen Methoden: Einleiten von Kohlensäure und Prüfung des Alkoholniederschlags auf seine Löslichkeit in Wasser.*) Eine auf Einleiten von Kohlensäure eintretende Trübung kann nur als Beweis für die Anwesenheit von Globulin, nicht aber von Pseudomucin angesehen werden; dieselbe kann überdies in ovariellen Flüssigkeiten trotz Anwesenheit von Pseudomucin völlig ausbleiben.

Andererseits bewahren auch mit Alkohol erzeugte Eiweissniederschläge unter Alkohol längere Zeit ihre Löslichkeit, und macht Hammarsten namentlich auf den Umstand aufmerksam, dass der aus einer und derselben serösen Flüssigkeit mit 3—4 Vol. Alkohol von 90 % erzeugte Eiweissniederschlag unter sonst gleichen Versuchsbedingungen weit weniger löslich ist, als der mit 10 Vol. Alkohol erhaltene.

Für die Erkennung des Pseudomucins kommen nach Hammarsten wesentlich folgende Momente in Betracht:

1. Eine schleimig zähe, fadenziehende Beschaffenheit der Flüssigkeit. Sie pflegt einen hohen Gehalt an Pseudomucin anzudeuten.

2. Das Verhalten bei der Kochprobe. Wie schon Scherer beobachtet hat, liefern «paralbumin»haltige Flüssigkeiten nach dem Kochen unter allen Umständen opalisirende oder weissliche Filtrate, während Eiweisslösungen bei entsprechendem Ansäuern ein klares Filtrat zu erzielen gestatten.

3. Die Fähigkeit des Pseudomucins, bei Behandlung mit verdünnten Säuren eine reducirende Substanz abzuspalten. Hammarsten stellt diese Reaction, auf die schon von Huppert**) besonderes Gewicht gelegt

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 381.

) Diese Zeitschrift **16, 218.

wurde, in folgender Weise an: Das nach dem Erhitzen der ursprünglichen Flüssigkeit zum Sieden unter vorsichtigem Essigsäurezusatz erhaltene Filtrat wird im Wasserbade eingeengt, wenn nöthig filtrirt und mit überschüssigem Alkohol gefällt. Die in der ursprünglichen Flüssigkeit öfter vorhandenen kleinen Mengen Zucker bleiben dabei gelöst, während ein flockiger Niederschlag sich abscheidet, welcher, mit Alkohol gewaschen, abgepresst und in Wasser eingetragen, eine opalisirende Lösung gibt. Von dieser Flüssigkeit wird ein Theil direct mittelst der Trommer'schen Probe auf Zucker untersucht, ein anderer mehrere Stunden mit Speichel digerirt und dann in gleicher Weise geprüft. War das Resultat beider Proben ein negatives, so wird der übrige Theil der Flüssigkeit erst mit Essigsäure versetzt, von einem etwa entstandenen Niederschlag (Mucin?) abfiltrirt, dann mit Salzsäure bis zu einem Gehalt von etwa 5 % HCl versetzt und im Wasserbade in einem Probirröhrchen oder offenen Becherglase erwärmt, bis die Flüssigkeit braungelbe Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird sie mit ziemlich concentrirter Natronlauge neutralisirt und der Trommer'schen Probe unterworfen. Gegenwart von Pseudomucin zeigt sich dabei stets durch mehr oder weniger reichliche Ausscheidung von Kupferoxydul an.

Hammarsten hat nach diesem Verfahren Pseudomucin in allen untersuchten Ovarienflüssigkeiten (circa 40) nachweisen können, während er bei Untersuchung gewöhnlicher Transsudate stets negative Resultate erhielt; nur einigemal stiess er in Ascitesflüssigkeiten auf Pseudomucin, in allen diesen Fällen aber fand sich eine Ovarialgeschwulst vor, die einen Theil ihres Inhalts in die Bauchhöhle ergossen hatte.

---

3. Auf gerichtliiche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Zum Nachweis des Chloroforms,*) besonders in gerichtlichen Fällen, verfährt D. Vitali**) folgendermaassen. Aus reinem, namentlich schwefel- und eisenfreiem Zink wird mittelst Schwefelsäure bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur Wasserstoff entwickelt, welcher nach

*) Vergl. diese Zeitschrift **3**, 385; **7**, 393; **8**, 99; **10**, 225.

) Gazz. chim. **11, 489; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 541; Polytechn. Notizbl. **37**, 125; Pharm. Centralhalle **23**, 85 etc.

dem Passiren einer Waschflasche mit Wasser auf den Boden einer mit Trichterrohr versehenen kleinen Flasche geleitet wird und aus letzterer mittelst eines eingeschalteten Chlorcalciumrohres getrocknet, durch ein Glasrohr mit aufrechter Platinspitze in das Freie entweicht. Nachdem der Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt ist, zündet man letzteres an der Platinspitze an *) und prüft, ob ein hinein gehaltener Kupferdraht Blaufärbung verursacht. Ist dies nicht der Fall, so gibt man durch das Trichterrohr das alkalisch gemachte, auf Chloroform zu prüfende Untersuchungsobject — in den meisten Fällen wohl das Destillat der zu untersuchenden Flüssigkeit — in die Flasche, so dass der Wasserstoff durch dasselbe streicht. Vorhandenes Chloroform wird der Wasserstoffflamme zugeführt, in welcher es unter Bildung von Salzsäure verbrennt. Die Anwesenheit der letzteren kann durch einen in die Flamme gehaltenen Kupfer- oder Messingdraht an der Blaufärbung der ersteren erkannt werden. Wenn man die Flamme in einem weiten Rohre durch ein Kupferdrahtnetz brennen lässt, und die gebildeten Dämpfe durch Silbernitratlösung leitet, so kann man gleichzeitig mit der Flammenfärbung die Bildung von Chlorsilber beobachten.

Leitet man Chloroform enthaltendes Wasserstoffgas über ein frisch bereitetes Gemisch von Thymol mit etwas zerriebenem, festem Aetzkali, so wird, namentlich beim Erwärmen, das Gemisch schön roth-violett gefärbt. Endlich eignet sich die bekannte Hofmann'sche Isonitrilreaction **) gut zum Nachweis des Chloroforms.

Ueber einige Pflanzengifte, welche ähnlich dem Cantharidin blasenziehende Eigenschaften besitzen, theilt Alfred Basiner ***) Näheres mit.

1) Ranunkelöl. Das durch Ausschütteln des wässrigen oder mit Essigsäure versetzten Destillates von frischem Kraute des Ranunculus sceleratus mit Aether oder Benzol (Petroleumäther entzog dem angesäuerten Destillate nichts) gewonnene Ranunkelöl bildete einen hellgelben, öligen Rückstand, der, mit einem 1—2 *qcm* grossen Stücke englischer Charpie aufgenommen, auf der Brusthaut des Menschen Brennen, Röthung und nach ungefähr 4 Stunden †) Bildung einer grossen, serum-

*) Die Flamme soll 5 *mm* lang und farblos sein.

) Diese Zeitschrift **10, 225; **14,** 375.

***) Die Vergiftung mit Ranunkelöl, Anemonin und Cardol in Beziehung zu der Cantharidinvergiftung. Inaugural-Dissertation. Dorpat 1881.

†) Nach 2 Stunden wurden auf dunkelrothem Grunde zahlreiche kleine Bläschen beobachtet.

haltigen Blase hervorrief. Besser als durch Destillation gewinnt man das Ranunkelöl durch mehrstündige Behandlung*) des fein geschnittenen Krautes (100 *g*) mit 20 *cc* Eisessig, Zufügen von 100 *cc* Wasser und Durchseihen nach mehrstündigem Stehenlassen der Mischung. Die erhaltene braune Flüssigkeit wird zuerst mit Petroleumäther,**) sodann mit Benzol ausgeschüttelt, welches das blasenziehende Ranunkelöl so vollständig aufnimmt, dass Chloroform dem wässrigen Rückstande ***) nichts mehr entzieht. Bei einem Thierversuche konnte auf dem letzt angegebenen Wege (Extraction mit Eisessig und darauf folgende Benzolausschüttelung) aus den erbrochenen Massen Ranunkelöl isolirt werden, welches nach 14 stündiger Application auf der Haut Röthung und kleine Bläschen hervorrief; im Urin und den einzelnen Organen des vergifteten Thieres fand sich kein bläschenziehender Körper.

2) Anemonin (aus Anemone Pulsatilla). Dosen von 0,02—0,03 *g*, in warmem Mandelöl gelöst, brachten, mittelst Charpie auf der Brust befestigt, theils Blasen- oder Bläschenbildung, theils Hautröthe, theils auch gar keinen Effect hervor, ohne dass für diese inconstante Wirkung ein Grund gefunden wurde. †) Zum gerichtlichen Nachweis dient auch hier die für Ranunkelöl angegebene Methode der Eisessigextraction mit folgender Benzolausschüttelung. ††) Bei Berührung mit wässriger Kalilauge gibt das Anemonin eine gelbe, beim Erhitzen in Orange übergehende Färbung. Wird Anemonin mit alkoholischer Kalilösung im Reagensglase gekocht, und die erhaltene orangefarbene Lösung auf ein Uhrschälchen gegossen, so bildet sich beim Verdunsten auf letzterem eine violett-röthliche Färbung. Cardol gibt diese Reaction ebenfalls. Anemonin kann nach einer Vergiftung mit demselben am leichtesten

---

*) Im Originale steht „extrahirte das feine Kraut mehrere Stunden hindurch mit 20 *cc* Acidum aceticum glaciale . . .“

**) Derselbe löst einen grüngelben, nicht blasenziehenden Körper.

***) Die Angaben beziehen sich auf den von Dragendorff angegebenen Gang zur Ermittelung organischer Gifte (siehe dessen gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften, Petersburg 1876, §. 161).

†) Vermuthlich tritt besonders dann eine Wirkung ein, wenn zur Lösung des Anemonins in Mandelöl stärker erwärmt wurde, da es sich hiernach wohl länger in Lösung hält als nach gelinderem Erwärmen.

††) Petroleumäther nimmt Anemonin aus saurer Lösung nicht auf, wohl aber thut dies Chloroform. Die Verdunstungsrückstände sowohl der Benzol- als der Chloroformlösung zeigen farblose, nadelförmige Krystalle von Anemonin. Aus alkalischer Lösung lässt sich Anemonin nicht abscheiden.

im Mageninhalt, im Dünndarm und vor Allem im Urin nachgewiesen werden, doch lässt dieser Nachweis wie auch die physiologische Probe (mit kleinen Fröschen) an Sicherheit zu wünschen übrig.

3) Cardol*) aus Anacardium orientale (Semecarpus Anacardium L.). Der braune, ölige, durch Verdunsten einer Chloroformlösung des Cardols erhaltene Rückstand (0,0096 *g*) färbte sich mit concentrirter Salpetersäure braunroth, und zwar um so dunkler, je concentrirter die Salpetersäure war. Concentrirte Schwefelsäure gibt eine braunschwarze Färbung, wässrige wie alkoholische Kalilauge einen grünen Ring. Die alkoholische Lösung dieses Cardols wurde mit basisch essigsaurer Bleilösung schwarz.

Cardol aus Anacardium occidentale L. färbte sich (je 0,01 *g*) mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. anfangs roth, dann schnell braun und bei längerem Stehen wieder dunkel rothbraun; ebenso wirkte Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., doch ist bei dieser die anfängliche rothe Färbung nicht so leicht zu erkennen. Wässrige Kalilauge löst das Cardol anfangs blass röthlich; beim Stehen an der Luft wird die Färbung allmählich dunkelroth. Mit alkoholischer Kalilauge wird eine gelbröthliche, an der Luft dunkelroth werdende Färbung erhalten. Basisch essigsaures Bleioxyd bewirkt in der alkoholischen Lösung des Cardols einen blass röthlichen Niederschlag, der allmählich nachdunkelt. Mit 5 Th. Salpeter gemengt und mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, entsteht eine braune plastische Masse, welche durch Kalilauge rein gelb bis gelbbraun wird. Mit Kupferacetat gibt das Cardol einen grasgrünen Niederschlag. Kocht man das Cardol mit alkoholischer Kalilauge und giesst man dann von der orangefarbenen Lösung etwas auf ein Uhrschälchen, so bildet sich daselbst beim Verdunsten eine violett-röthliche Färbung, die allmählich immer mehr röthlich wird. Die kleinste, noch durch Rothfärbung (nach 24 Stunden) wässriger Kalilauge nachweisbare Cardolmenge betrug 0,0003 *g*.

Auch zur Darstellung beziehungsweise Extraction beider Cardolarten

---

*) Durch Application von 0,11 *g* des braunschwarzen, öligen, durch Extraction der Nüsse von Anacardium occidentale mit Aether und Verdunsten des letzteren erhaltenen Extractes auf die Haut zog sich Verfasser eine intensive Vergiftung zu, bei welcher an vielen Körperstellen, die mit dem Inhalt der erst gebildeten bezw. später entstandenen Blasen in Berührung gekommen waren, ebenfalls Bläschen entstanden. Diese Erfahrung bewog ihn, später zum Nachweis des Cardols nur chemische Reactionen zu verwenden.

behandelt man die Untersuchsobjecte in der oben angegebenen Weise mit Eisessig etc. Der sauren Lösung ward Cardol jedoch schon durch Petroleumäther entzogen; die letzten Spuren lassen sich durch Benzol*) vollständig entfernen, so dass Chloroform, welches sonst ebenfalls Cardol aufnimmt, nichts mehr löst. Das (vom Magen aus weit weniger giftig als von der Haut aus wirkende) Cardol kann im Körper resorbirt werden; die Ausscheidung desselben scheint zum geringsten Theile durch die Fäces, zum grössten durch den Harn zu erfolgen, welcher sich daher auch zum Nachweise des Giftes am besten eignet.

Ranunkelöl, Anemonin und die Cardole werden durch Einwirkung von Kalilauge zerstört, so dass diese Körper bei der Untersuchung auf Cantharidin nach der Methode Radecki's**) zu Täuschungen keine Veranlassung geben können.

Ueber Auffindung von Solanin und Solanidin, speciell bei Befolgung des bekannten Dragendorff'schen Ganges gibt Carlotto von Rentelen***) an, dass Solanidin am besten der sauren Lösung durch Chloroform entzogen wird,†) während Solanin bekanntlich aus der alkalischen Lösung nur in Amylalkohol††) übergeht.

Die von Brant†††) empfohlene Probe bezeichnet Verfasser als empfindlichste Reaction auf Solanin. Zur Ausführung derselben löst er 0,3 *g* selensaures Natron in einem Gemisch aus 8 *cc* Wasser und 6 *cc* reiner concentrirter Schwefelsäure. Erwärmt man Solanin mit (ca. 0,5 *cc*) dieser »Selenschwefelsäure« §) gelinde bis zum Eintreten eines röthlichen Schimmers und entfernt dann sogleich die Wärmequelle, so entwickelt sich allmählich eine sehr schöne himbeerrothe Färbung. Dieselbe dauert je nach der Menge des vorhandenen Alkaloides verschieden lange (langsamer entsteht die Färbung in der Kälte, wird aber dann

*) welches, wie bei Ranunkelöl und Anemonin am besten zur Extraction beim gerichtlichen Nachweise verwendet wird.

**) Dragendorff, Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften. Petersburg 1876, S. 291.

***) Beiträge zur forensischen Chemie des Solanins. Dissertation. Dorpat 1881.

†) Chloroform, Benzol und Amylalkohol nehmen Solanidin sowohl aus saurer als aus alkalischer Lösung auf; Petroleumäther nur aus letzterer.

††) Petroleumäther, Essigäther, Aethyläther, Benzol, Chloroform und ein Gemisch aus gleichen Theilen Chloroform und Aethyläther nehmen Solanin nicht auf.

†††) Dissertation. Rostock 1876.

§) Das Reagens hält sich Wochen lang unverändert.

weit intensiver und verliert sich nicht so bald) und geht durch gelblich-roth in schmutzig gelb über. Solanidin gibt die gleiche Reaction, doch ist der hier erzeugte Farbenton mehr gelblich-roth, bei Solanin mehr bläulich-roth. 0,000025 *g* Solanin oder 0,00001 *g* Solanidin gaben noch die Reaction. Erwärmt man Solanin gelinde mit etwas »Alkoholschwefelsäure«*) bis die ersten Anzeichen eines röthlichen Schimmers zu sehen sind, so entsteht allmählich eine fast eben so schöne Färbung wie bei der vorigen Reaction; dieselbe verwandelt sich jedoch sehr bald in Johannisbeerroth und Gelb. 0,00005 *g*, nicht mehr aber 0,000025 *g* Solanin oder 0,00001 *g* Solanidin, liessen die Reaction noch erkennen. Bezüglich der weiteren Angaben des Verfassers über andere, minder werthvolle Reactionen der beiden Alkaloide, insbesondere über das von Selmi studirte Verhalten derselben zu einer Reihe meist sehr difficiler Reagentien, begnüge ich mich, auf das Original zu verweisen. Solanin ist bei Vergiftungen sicher nachzuweisen; es spaltet sich im Magen, Darmkanal, sowie im Blutkreislauf und das hierbei entstehende Solanidin erleichtert den Nachweis. Bei Solaninvergiftung scheint die Leber das Alkaloid am längsten unzersetzt zurück zu halten. Die Untersuchung des Blutes, Harnes und Darminhaltes ist für den Gerichtschemiker wichtiger, als diejenige der Organe.

Arthur Zander**) macht Mittheilungen über eine Untersuchung der Samen von Xanthium strumarium L., welche, wie das daraus gewonnene Oel, in Russland Vergiftungsfälle verursacht haben. Ich muss mich hier mit dem Hinweis auf die Originalabhandlung begnügen, da das genannte Unkraut in Deuschland nicht so massenhaft vorkommt, als dass an den Versuch einer Verwerthung der Samen, wie in Russland, gedacht werden könnte.

Die Ptomaïne (Leichenalkaloide) sollen sich nach P. Brouardel und E. Boutmy***) von den Pflanzenalkaloiden durch ihre reducirende Wirkung auf Ferridcyankalium unterscheiden. Wandelt man die bei einer gerichtlichen Untersuchung extrahirte Base in ihr schwefelsaures Salz um und bringt einige Tropfen der Lösung dieses letzteren in ein Uhr-

*) 9 Th. Alkohol, 6 Th. concentrirte Schwefelsäure; das Reagens hält sich ebenfalls längere Zeit unverändert. Vergl. übrigens Dragendorff, die gerichtl.-chem. Ermittelung von Giften. Petersburg 1876. S. 265.

) Pharm. Zeitschr. f. Russland **20, 662.

***) Compt. rend. **92**, 1056; Moniteur scientifique [3. sér.] **11**, 559.

glas, welches eine kleine Menge Ferridcyankaliumlösung enthält, so wird nach Zugabe eines Tropfens neutraler Eisenchloridlösung zu dieser Mischung sich Berlinerblau bilden, wenn die Base ein Ptomaïn war. Von den Pflanzenalkaloiden reducirt nur Morphin reichlich, Veratrin Spuren von Ferridcyankalium.

Ich habe bei Gelegenheit der (etwa 6 Wochen nach eingetretenem Tode) ausgeführten gerichtlich-chemischen Untersuchung von Leichentheilen, welche kein Pflanzengift enthielten, mich davon überzeugt, dass die Rückstände der Aetherausschüttelungen, sowohl aus saurer als auch aus alkalischer Lösung *), Ferridcyankalium, namentlich beim Erwärmen reichlich reduciren. Alex Körbrich **) gibt an, dass bei Befolgung des Dragendorff'schen Untersuchungsverfahrens Petroleumäther und Benzin nicht, wohl aber Chloroform aus faulenden Leichentheilen (sowohl aus saurer wie aus alkalischer Lösung) einen bräunlichen extractiven Stoff auszog, der sich in Aether leicht löste, die allgemeinen Alkaloidreactionen gab und Ferridcyankalium wie Jodsäure reducirte. Mit Fröhde's Reagens färbte sich derselbe violett. Amylalkohol nahm ebenfalls aus saurer wie aus alkalischer Lösung eine dem Chloroformrückstand ähnliche Substanz auf, die jedoch in Aether nur wenig löslich war.

Nach A. Gautier ***) wirken auch Hyoscyamin, Emetin, Igasurin, Colchicin, Nicotin, Apomorphin reducirend auf Ferridcyankalium, obgleich sehr langsam, während die Reduction durch Ptomaïne augenblicklich erfolgt. Aber auch Anilin, Methylanilin, Paratoluidin, Diphenylamin, Naphtylamin, Pyridin, Collidin, Hydrocollidin, Isodipyridin, Diallylendiamin, Acetonamin wirken wie Ptomaïne reducirend. Ch. Tanret †) zählt als reducirende Alkaloide krystallisirtes Ergotinin, krystallisirtes Aconitin, amorphes und krystallisirtes Digitalin, (Morphin), Eserin, flüssiges Hyoscyamin, amorphes Aconitin und Ergotinin auf; die vier ersten Körper wirken nach Verlauf einiger Secunden, die fünf letzten augenblicklich

---

*) Letztere auch nach der Reinigung, welche Schwanert (Hülfsbuch, Braunschweig C. A. Schwetschke & Sohn 1874 p. 162) empfiehlt, und die in der That auch die Leichenalkaloide in sehr reinem, grobkrystallinischem Zustande gewinnen liess. Die Krystalle besassen keine Aehnlichkeit mit irgend einem der bekannteren Pflanzenalkaloide, waren hygroskopisch, nicht unzersetzt flüchtig.

) Chemikerzeitung **5, 196.

***) Moniteur scientifique [3. sér.] **11**, 562.

†) Moniteur scientifique [3. sér.] **11**, 572; Compt. rend. **92**, 1163; **94**, 1059.

auf Ferridcyankalium. Auch nach H. Beckurts*) sowie P. Spica**) kann das Verhalten zu Ferridcyankalium als charakteristischer Unterschied zwischen Ptomaïnen und Pflanzenalkaloiden nicht gelten. Brouardel und Boutmy scheinen dies nach Gautier's oben citirter Mittheilung, welche sie bestätigen, auch selbst zu empfinden, denn sie führen neuerdings***) als besonders charakteristisch für Leichenalkaloide deren Verhalten gegen Bromsilberpapier an, wie man letzteres für photographische Zwecke gebraucht. Schreibt man auf dasselbe mittelst einer Gänsefeder, welche in eine Lösung des aus dem erhaltenen Alkaloide dargestellten Salzes getaucht ist, lässt eine halbe Stunde vor Licht geschützt liegen, und wäscht dann zuerst mit unterschwefligsaurem Natron, hierauf mit Wasser, so erscheinen bei Gegenwart eines Leichenalkaloides die Schriftzüge schwarz, während die Pflanzenbasen solche Wirkung nicht hervorbringen, jedenfalls kann man die schwachen Schriftzüge, welche zuweilen bei letzteren zurückbleiben, nicht mehr lesen. Um die Gegenwart von Ptomaïnen neben einer Pflanzenbase nachzuweisen, soll man nach den Verfassern die Menge der vorhandenen Basen mit Quecksilberkaliumjodid bestimmen, sich eine Lösung des betreffenden reinen Pflanzenalkaloides in der Stärke der untersuchten Lösung bereiten, und nun einerseits mit dieser, andrerseits mit der die gleiche Menge reinen Alkaloides enthaltenden Lösung auf Bromsilberpapier schreiben. Nach der Fixirung tritt ein etwa vorhandener Unterschied in der reducirenden Wirkung deutlich hervor. Auf die anderen Angaben der Autoren, welche sich an diese Mittheilung schliessen, kann hier nur aufmerksam gemacht werden. Dasselbe gilt von den Arbeiten A. Gautier's über die vom Menschen und den höheren Thieren producirten Giftstoffe †) und F. Selmi's über die pathologischen Basen ††) und über zwei arsenhaltige Ptomaïne, gebildet in einem mit arseniger Säure behandelten Schweinemagen. †††)

---

*) Archiv d. Pharm. **220,** 104.

) Gazz. chim. durch Chemical News **45, 36.

***) Moniteur scientifique [3. sér.] **11,** 732.

†) Moniteur scientifique [3. sér.] **11,** 736 und 738; vergl. auch A. Gautier und A. Etard „Sur le mécanisme de la fermentation putride des matières protéiques" (Comptes rendus **94,** 1298, 1357).

††) Gazz. chim. 1881 p. 546 aus Atti d. Accad. d. Lincei V, 174 und 243, durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15,** 538.

†††) Moniteur scientifique [3. sér.] **11,** 55.

Ueber einen Fall, in welchem einerseits (Ciotto) bei einer gerichtlichen Untersuchung von Leichentheilen Reactionen des Strychnins erhalten worden sind, während andererseits (Selmi) diese Reactionen dem Vorhandensein eines dem Strychnin ähnlichen Ptomaïnes zugeschrieben worden sind, berichtet ausführlich Th. Husemann;*) ich begnüge mich, das Original zu citiren. Ueber die Natur der Ptomaïne vergleiche auch A. Casali,**) welcher dieselben für Amidosäuren hält, ähnlich den Gallensäuren, die ebenfalls bei dem gewöhnlichen Verfahren zur Aufsuchung der Alkaloide in die Auszüge eingehen und wie die Ptomaïne sowohl mit salpetriger Säure als auch mit unterbromigsaurem Natron Stickstoff entwickeln. Bezüglich der Versuche dieselben zu destilliren siehe A. Soldaini.***)

Untersuchung von Schriftproben.†) Bei der grossen Mannigfaltigkeit der jetzt in den Handel gebrachten Schreibtinten wird es in gerichtlichen Fällen nicht selten wichtig sein, die Identität oder Verschiedenheit von Schriftproben auf chemischem Wege darzuthun. William Thomsen††) empfiehlt zu diesem Zweck folgende Reagentien: 1) Verdünnte Schwefelsäure. 2) Starke Salzsäure. 3) Etwas verdünnte Salpetersäure. 4) Schweflige Säure in Lösung. 5) Aetznatronlösung. 6) Kalt gesättigte Oxalsäurelösung. 7) Chlorkalklösung. 8) Zinnchlorürlösung. 9) Zinnchloridlösung. Behufs Anwendung wird jedes Reagens zur Befeuchtung eines oder mehrerer Striche oder Buchstaben der Schrift benutzt, und nach einigen Secunden der Ueberschuss durch Löschpapier entfernt. Das Verhalten verschiedener Schriftproben gegen die Reagentien ist je nach der verwendeten Tinte ein sehr verschiedenes. Einzelne Tinten geben mit demselben Reagens gleiche Reactionen, lassen aber bei Anwendung des nächsten Reagens deutliche Unterschiede hervortreten. Auch mit dem Alter der Tinten (und durch andere geringfügige Umstände) tritt eine Aenderung im Verhalten derselben zu Reagentien ein, so dass durch eine systematische Behandlung unter Umständen auch die Frage entschieden werden kann, ob dieselbe Tinte früher oder später auf das Papier getragen wurde. Hierbei sind nicht allein die am

---

*) Arch. d. Pharm. **219**, 187.

) Gazz. chim. 1881, 314; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14, 2706.

***) Rendicont. d. Istituto lombard. **14**, 353—372, durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 542.

†) Vergl. diese Zeitschrift **9**, 282.

††) Chemical News **42**, 32.

besten mit Hülfe der Lupe zu beobachtenden Farbenwandlungen der Schriftzüge durch die Reagentien, sondern auch die Zeit, in welcher dieselben hervorgebracht werden, von Wichtigkeit. Tage und Wochen lang, nachdem die Reagentien angewendet worden sind, können noch die eingeleiteten Reactionen weiter fortschreiten.

Sollen Schriftzüge eisenhaltiger Tinte, welche z. B. zwecks Fälschung auf chemischem Wege durch Zerstörung der Gallusfärbung verlöscht worden sind, wieder sichtbar gemacht werden, so befestigt man das zu prüfende Papier nach P. Palmieri*) über einem Glase, in welchem sich eine Mischung aus concentrirter Salzsäure und concentrirter Lösung von Kaliumsulfocyanid befindet, und bedeckt das Ganze mit einer Glocke. Die Dämpfe der frei werdenden Sulfocyanwasserstoffsäure färben das Papier rosa, während die eisenhaltigen Spuren der verlöschten Schrift durch die gemeinschaftliche Einwirkung von Salzsäure- und Rhodanwasserstoffdämpfen intensiv roth werden. Zur Ueberführung dieser vergänglichen Färbung in Schwarz kann man die betreffenden Stellen mit einem in Galläpfelauszug getauchten Bäuschchen befeuchten.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Die Aequivalentgewichte des Ytterbiums und Scandiums hat L. F. Nilson**) durch Ueberführen der reinen Erden in die Sulfate bestimmt und dabei, unter Anwendung von Erden verschiedener Darstellungen, folgende Resultate gefunden:

Für das Ytterbium gaben 7 Versuche im Mittel 86,50, wenn man die Formel der Ytterbinerde zu Yb_2O_3 und das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs = 8 annimmt.

Für das Scandium gaben 4 Versuche unter den gleichen Annahmen im Mittel 22,01.

Auf die sehr umständliche Art der Reindarstellung der Substanzen kann ich hier nicht näher eingehen, sondern muss mich mit dem Hinweis auf das Original begnügen.

*) Annuario della R. Scuola Superiore di Agricoltura in Portici Vol. sec. 1880.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13, 1430 und 1439.

Das Aequivalentgewicht des Antimons. *) Bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über das explosive Antimon hat Franz Pfeifer**) eine Bestimmung des Aequivalentgewichtes des Antimons in der Art versucht, dass er in denselben Stromkreis gleichzeitig eine Silberlösung und eine Antimonchlorürlösung einschaltete und die Mengen des abgeschiedenen Silbers und Antimons bestimmte. Die Resultate, die er auf diese Weise erhielt, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

No.	Menge des abgeschiedenen Silbers g	Menge des abgeschiedenen Antimons g	Aequivalentgewicht des Antimons
1.	15,774	5,925	121,3
2.	17,109	6,429	121,4
3.	26,972	10,116	121,1
4.	13,014	4.865	120,7
5.	11,697	4,390	121,2
6.	25,611	9,587	120,6
7.	12,097	4,525	120,8
		Mittel	121,01

Diesen Berechnungen ist das Aequivalent des Silbers = 107,660 zu Grunde gelegt, welches sich aus den Stas'schen Bestimmungen ergibt, wenn man das Verhältniss von H : O = 1 : 7,98 annimmt. Durch Zugrundelegung des meist gebräuchlichen Verhältnisses 1 : 8 würde das Aequivalentgewicht in jedem Falle um etwa 0,4 höher werden.

Pebal, unter dessen Leitung die Versuche des Verfassers ausgeführt sind, hält die auf verhältnissmässig einfache Art erhaltene Zahl **121** für wahrscheinlicher, als eine der beiden von anderen gefundenen: 120 resp. 122, und beabsichtigt deshalb in ähnlicher Weise noch weitere Bestimmungen des Aequivalentgewichts des Antimons auszuführen. Bei denselben wird es sich dann auch herausstellen, ob nicht durch die Abscheidung als explosives Antimon — d. h. mit kleinen wechselnden Mengen von Antimonchlorür verbundenes metallisches Antimon***) — eine Beeinflussung des elektrolytischen Gesetzes eintritt, was sich aus den vorliegenden Beobachtungen noch nicht mit einer zur Beurtheilung des Aequivalentgewichtes genügenden Sicherheit ergibt.

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 154 und die daselbst angeführten früheren Referate.

) Liebig's Annalen der Chemie **209, 161. In Bezug auf die Eigenschaften des explosiven Antimons verweise ich auf das Original.

***) Die in der Tabelle aufgeführten Mengen von metallischem Antimon sind nach der Explosion gewogen, demnach frei von Antimonchlorür.

Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen.)

Autorenregister.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE UND PROFESSOR, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS ZU WIESBADEN.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. HEINRICH FRESENIUS,

VORSTAND DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION UND DOCENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM ZU WIESBADEN.

ZWEIUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND EINER LITHOGR. TAFEL.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1883.



Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von W. Fresenius.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.
Von F. Hofmeister.

Neue Methode zur Trennung der Vanadinsäure von den Metallen.

Von

W. Halberstadt.

Die Methode um Vanadinsäure von den Metallen Baryum, Calcium, Zink und Blei zu trennen, gründet sich, wie Classens Methode der Trennung der Phosphor- und Arsensäure von den Metallen*), darauf, dass bei dem Erhitzen mit Ammoniumoxalat und Essigsäure die Metalle als Oxalate ausgefällt werden, während das Vanadin in Lösung bleibt.

Man verfährt am besten so, dass man die chlorwasserstoffsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, den Rückstand mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat in Wasser und unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Essigsäure digerirt, bis alles in Lösung gegangen ist. Dann giesst man die Flüssigkeit in ein Becherglas, erhitzt auf dem Drahtnetze und lässt langsam aus einer Bürette Essigsäure unter beständigem Umrühren zutropfen, so lange noch ein Niederschlag von Oxalaten entsteht.**) Man digerirt nun noch einige Stunden im Sandbade bei mässiger Wärme, filtrirt ab, wäscht mit der Auswaschungsflüssigkeit (gleiche Theile concentrirte Essigsäure, Wasser und Alkohol) aus, dampft das Filtrat in einer vorher gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne, verjagt durch vorsichtiges Erhitzen die flüchtigen Ammonsalze, oxydirt dann durch Schmelzen im Sauerstoffstrome das zurückbleibende Vanadinoxyd zu Vanadinsäure und bestimmt deren Gewicht.

Um die Anwendbarkeit dieser Methode zu prüfen, wurde Vanadinsäure mit Chlorwasserstoffsäure gelöst, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu Oxyd reducirt, mit den Chloriden der folgenden Metalle gemischt und wie eben gesagt verfahren.

*) Diese Zeitschrift **18**, 391.

**) Wird die Essigsäure zu rasch zutropfen gelassen, so erhält man schleimige, Vanadin zurückhaltende, schwer auszuwaschende Niederschläge.

Vanadin von Baryum.

Angewandt:		Erhalten:
V_2O_5	BaO	V_2O_5
0,03250 g	0,20 g	0,03250 g
0,07400 «	0,20 «	0,07350 «
0,09200 «	0,20 «	0,0915 «
0,1350 «	0,25 «	0,1350 «
0,1475 «	0,25 «	0,1465 «

Vanadin von Calcium.

Angewandt:		Erhalten:
V_2O_5	CaO	V_2O_5
0,0620 g	0,20 g	0,0620 g
0,1185 «	0,20 «	0,1180 «
0,1255 «	0,20 «	0,1255 «
0,1315 «	0,3 «	0,1315 «
0,1340 «	0,3 «	0,1340 «

Vanadin von Zink.

Angewandt:		Erhalten:
V_2O_5	ZnO	V_2O_5
0,1855 g	0,2 g	0,1850 g
0,1965 «	0,2 «	0,1955 «
0,1160 «	0,3 «	0,1150 «

Vanadin von Blei.

Angewandt:		Erhalten:
V_2O_5	PbO	V_2O_5
0,2565 g	0,20 g	0,2560 g
0,1330 «	0,20 «	0,1330 «

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass diese Trennung des Vanadins von Baryum, Calcium, Zink und Blei sehr gut gelingt und den bisherigen Methoden vorzuziehen ist; dagegen erwies sich das Verfahren als nicht geeignet zur quantitativen Trennung des Vanadins von Kobalt, Nickel, Mangan, Magnesium, Wismuth, Kupfer und Cadmium.

Zur Tennung der Arsen- und Phosphorsäure von den Metallen benutzten Classen*) und von Reis**) ebenfalls das Verhalten der oxalsauren Metalldoppelsalze gegen Essigsäure.

---

*) Diese Zeitschrift **18**, 391.

**) Inaugural-Dissert. Freiburg 1879.

Die in mancher Beziehung so grosse Aehnlichkeit der Vanadinsäure mit den eben genannten Säuren liess einen Vergleich des Verhaltens gegen Oxalsäure und deren Salze wünschenswerth erscheinen.

Vanadinsäure löst sich unter Reduction zu Oxyd beim Kochen mit Oxalsäure mit blauer Farbe: in Kalium-, Natrium- und Ammoniumoxalat löst sich dieselbe in erheblicher Menge mit gelber Farbe, die auf Zusatz von concentrirter Essigsäure ebenfalls in Blau übergeht.

Die concentrirte Lösung in Kaliumoxalat scheidet im Exsiccator über Schwefelsäure gelblich gefärbte, zusammenhängende Krystalle aus, welche sehr leicht in Wasser löslich sind und, der Luft ausgesetzt, sich braungrün färben. Auf Zusatz von Alkohol kann beim Kochen mit Kaliumoxalat und Essigsäure alles Vanadin ausgeschieden werden (Unterschied von Phosphor- und Arsensäure, welche an Kali gebunden in Lösung bleiben). Man erhält, je nach der Menge des zugesetzten Alkohols und Kaliumoxalates, einen missfarbenen, grünen bis dunkelblauen Niederschlag von Vanadinoxyd neben dem im Ueberschuss zugesetzten Kaliumoxalat. Bei Natriumoxalat gelingt die Ausscheidung des Vanadins durch Alkohol nicht so vollständig, noch viel weniger bei dem Ammoniumsalze. Meta- und orthovanadinsaure Alkalien verhalten sich gegen Oxalsäure und deren Salze wie Vanadinsäure.

Das mit Oxalsäure oder mit Ammoniumoxalat und concentrirter Essigsäure erhaltene Vanadinoxyd geht beim Abdampfen der Flüssigkeit, dem vorsichtigen Verjagen der Ammoniumsalze und nachherigem Glühen im Sauerstoffstrome wieder in Vanadinsäure über. Dass bei dieser Procedur wirklich Vanadinsäure gebildet wird, beweisen folgende directe Versuche, bei denen als Ausgangssubstanz reine, im Sauerstoffstrome geschmolzene, dann pulverisirte Vanadinsäure genommen war.

Die Vanadinsäure wurde in einer vorher gewogenen Platinschale mit Wasser übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt, und die Oxalsäure nach und nach eingetragen, wobei unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure die Reduction vor sich ging und tiefblaue Lösung entstand. Bei Anwendung von Ammoniumoxalat ist Essigsäure nach und nach zugegeben worden. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade vollständig eingedampft, dann die Platinschale auf dem Sandbade oder auf Asbestpappe mit einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt, wobei sich die dunkelblaue Masse allmählich zersetzte und die flüchtigen Ammonsalze, Kohlenoxyd etc. entwichen.

Nachdem das zurückbleibende Vanadinoxyd durch Einleiten von Sauerstoff zu Vanadinsäure oxydirt war, wobei die letztere in den für sie charakteristischen schönen Krystallen zurückblieb, ist sie nach dem Erkaltenlassen im Exsiccator gewogen worden.

I. Versuchsreihe.

1. Vanadinsäure aus Vanadinoxytrichlorid dargestellt, reducirt mit Ammoniumoxalat und Essigsäure:

Angewandt: $V_2\Theta_5$	Erhalten: $V_2\Theta_5$	Differenz:	Zu wenig:
0,7550 *g*	0,7530 *g*	0,0020 *g*	0,26 %
0,7283 «	0,7270 «	0,0015 «	0,20 %
0,8895 «	0,8855 «	0,0040 «	
0,7895 «	0,7870 «	0,0025 «	

2. Reducirt mit Oxalsäure:

1,0270 *g*	1,0230 *g*	0,0040 *g*
1,0545 «	1,0010 «	0,0035 «

II. Versuchsreihe.

1. Vanadinsäure aus Ammoniummetavanadat durch Glühen im Sauerstoffstrome dargestellt, reducirt mit Ammoniumoxalat und Essigsäure:

Angewandt: $V_2\Theta_5$	Erhalten: $V_2\Theta_5$	Differenz:
1,8980 *g*	1,8930 *g*	0,005 *g*
1,6440 «	1,6410 «	0,003 «
1,1795 «	1,1780 «	0,0015 «

2. Reducirt mit Oxalsäure:

0,7745 *g*	0,7725 *g*	0,0020 *g*
1,1025 «	1,0980 «	0,0045 «
1,0350 «	1,0310 «	0,004 «

Aachen, analyt. Laboratorium der technischen Hochschule.

Methode zur Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs in Auflösungen, die Schwefelwasserstoff enthalten.

Von

Haldor Topsöe. *)

Wenn man einer Auflösung von Schwefelwasserstoff nach und nach eine ziemlich starke, mit einer genügenden Menge von Salpetersäure versetzte Auflösung von Kaliumpermanganat zusetzt, bleibt die Flüssigkeit anfänglich vollständig klar, danach scheidet sich eine verhältnissmässig geringe Menge von Schwefel in freiem Zustande aus und erst wenn der Schwefelwasserstoff vollständig oxydirt ist, nimmt die Flüssigkeit die carmoisinrothe Farbe des Kaliumpermanganats an; diese verschwindet jedoch schnell unter gleichzeitiger Ausscheidung braunen Manganperoxyds, welches durch die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf das schon gebildete Manganosalz hervorgebracht worden ist. Durch diesen allmählichen Zusatz des Oxydationsmittels ist der Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure, eine verhältnissmässig geringe Menge Schwefel, sowie auch in Spuren einer der niederen Sauerstoffverbindungen des Schwefels — wahrscheinlich unterschweflige Säure — übergeführt worden.

Wird dagegen die Kaliumpermanganatauflösung unter Umrühren schnell und in so grosser Menge zugesetzt, dass die Flüssigkeit, auch nach der Ausscheidung des Manganperoxydhydrats, eine deutlich rothe Farbe behält, so wird der Schwefelwasserstoff vollständig zu Schwefelsäure oxydirt, wie anzunehmen ist, nach der Formel:

$$5\,H_2S + 8\,KMnO_4 + 19\,HNO_3 =$$
$$3\,KNO_3 + 8\,Mn(NO_3)_2 + 5\,KHSO_4 + 12\,H_2O.$$

Das Verhältniss ändert sich nicht, wenn die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit Salzsäure oder ein Chlormetall enthält, und das oben Gesagte gilt auch ganz und gar in diesem Falle. Ist dagegen Bromwasserstoff oder ein Brommetall in der Auflösung enthalten, so wird, wenn die Kaliumpermanganatauflösung fortwährend zugesetzt wird und der Schwefelwasserstoff vollständig entfernt worden ist, das Brom frei gemacht; dieses macht die Oxydation in Schwefelsäure vollständig, auch wenn nicht ein so grosser Ueberschuss von Kaliumpermanganat zugesetzt wird, wie erforderlich ist, wenn die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff mit

*) Aus den Sitzungsberichten d. k. dänischen Gesellschaft der Wissenschaften, Februar 1881; vom Verfasser mitgetheilt.

oder ohne Chlorwasserstoff enthält. Insofern endlich die Auflösung Jodwasserstoff oder ein Jodmetall enthält, wird der Schwefelwasserstoff von Anfang an durch den Zusatz der Kaliumpermanganatauflösung, die in diesem Falle in verdünntem Zustande angewandt werden muss, unter Abscheidung freien Schwefels zerlegt, und die Zerlegung ist vollständig, wenn die Flüssigkeit eine schwach braungelbe von dem frei gewordenen Jod herrührende Farbe angenommen hat.

Nachdem der Schwefelwasserstoff durch den Oxydationsprocess verwandelt oder zerlegt worden ist, lassen sich das freigewordene Brom oder Jod durch wässerige schweflige Säure in Wasserstoffverbindungen verwandeln, sowie auch das während des Processes ausgeschiedene Manganperoxydhydrat auf dieselbe Weise oder mittelst Oxalsäure zu Manganoverbindungen reducird wird; ein möglicherweise zugesetzter Ueberschuss von schwefliger Säure oder Oxalsäure wird endlich durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten Auflösung von Kaliumpermanganat entfernt; die Flüssigkeit enthält dann Nichts, was die Fällung mit Silbernitrat beeinträchtigen kann.

Die oben angedeutete Methode wird in den einzelnen Fällen folgendermaassen angewandt:

Die Chlorbestimmung wird, wie schon erwähnt, in einer Flüssigkeit vorgenommen, in welcher man durch einen auf einmal zugesetzten reichlichen Ueberschuss von Kaliumpermanganat den vorhandenen Schwefelwasserstoff wo möglich vollständig zu Schwefelsäure oxydirt hat. Nach der oben angegebenen Reactionsgleichung sollten hierzu für je 100 *cc* bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser (circa 300 *cc* H_2S enthaltend) wenigstens 3,25 *g* $KMnO_4$ mit einem Zusatz von wenigstens 4 *g* Salpetersäure angewandt werden. Da man jedoch gewöhnlich mit einer Flüssigkeit zu thun haben wird, in welcher durch Schwefelwasserstoff ein Schwefelmetall (z. B. HgS), ausgefällt worden ist, welches man durch Filtriren entfernt und mit Wasser ausgewaschen hat, einer Flüssigkeit also, welche schon eine grosse Menge des Schwefelwasserstoffgases, mit dem sie von Anfang an gesättigt war, verloren hat, so wird der Verbrauch von Kaliumpermanganat in Wirklichkeit weit geringer sein. Durch mehrere Versuche habe ich gefunden, dass man, wenn zum Auswaschen des ausgefällten Schwefelmetalles kein Schwefelwasserstoffwasser gebraucht worden ist, darauf rechnen kann, dass die Oxydation durch Anwendung von nur **1,5** *g* Kaliumpermanganat für je 100 *cc* der von Anfang an mit Schwefel-

wasserstoff gesättigten Flüssigkeit vollständig wird. Hat man aber das Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser vorgenommen, oder hat man eine Flüssigkeit, deren Gehalt an Schwefelwasserstoff man nicht kennt, so wird die Kaliumpermanganatlösung schnell unter Umrühren so lange zugesetzt, bis die Flüssigkeit so stark carmoisinroth geworden, dass sie ganz undurchsichtig ist.

Nachdem eine hinreichende Menge Kaliumpermanganat (am zweckmässigsten in 20 bis 25 Gewichtstheilen Wasser mit einem Zusatze von 3 bis 4 Theilen starker Salpetersäure gelöst) auf diese Weise zugesetzt worden ist, lässt man die Flüssigkeit einige Minuten stehen und setzt darauf nach und nach unter Umrühren eine Auflösung von Oxalsäure zu, welche zuletzt, nachdem der grösste Theil des Bodensatzes aufgelöst worden ist, tropfenweise hinzugesetzt wird, bis die Flüssigkeit vollständig klar geworden ist. Um den Ueberschuss von Oxalsäure fortzuschaffen, der wegen der Langsamkeit, mit der die Säure bei gewöhnlicher Temperatur auf das Manganperoxyd wirkt, schwer zu vermeiden ist, wird endlich die klare und farblose Flüssigkeit auf circa 35° erwärmt und dann vorsichtig eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat zugesetzt, bis die Flüssigkeit eine schwach röthliche Farbe erhalten hat; durch einen einzigen Tropfen Oxalsäurelösung wird dann schliesslich der kleine Ueberschuss von Kaliumpermanganat beseitigt.

Statt Oxalsäure als Reductionsmittel anzuwenden, lässt sich eine wässerige Lösung von schwefliger Säure, welche sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur die höheren Manganoxydverbindungen in Manganosalze reducirt, gebrauchen, indem man nur so weit wie möglich vermeiden muss, einen später durch Kaliumpermanganat zu beseitigenden Ueberschuss zuzusetzen. Bei Anwendung von schwefliger Säure wird der Schwefelsäure-Gehalt der Flüssigkeit selbstverständlich grösser als bei der Reduction mittelst Oxalsäure.

Wenn man zum Oxydationsprocesse einen hinreichend grossen Ueberschuss von Kaliumpermanganat angewandt hat, (dies erkennt man daran, dass die Flüssigkeit nach Verlauf einiger Minuten noch deutlich roth ist,) so wird der Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxydirt sein und das Fällen mit Silbernitrat kann daher gleich nach der Behandlung mit Oxalsäure oder schwefliger Säure vorgenommen werden. Sollte dagegen durch eine unvollständige Oxydation eine geringe Menge Schwefel ausgeschieden worden sein, so wird diese vor dem Fällen durch Filtriren entfernt; die Bestimmung wird dadurch an Genauigkeit nichts

verlieren, ausgenommen in dem Falle, dass die Kaliumpermanganatauflösung in so geringem Ueberschuss zugesetzt war, dass eine Spur einer der niederen Oxydationsstufen des Schwefels (unterschweflige Säure) gebildet würde, in welchem Falle das später ausgefällte Chlorsilber eine dunkle Farbe annimmt, die von einer durch die Zerlegung des betreffenden Silbersalzes entstandenen Spur von Schwefelsilber herrührt. Diese Ausscheidung einer fremden Silberverbindung, welche übrigens nur dann irgend welchen Einfluss auf das Resultat haben wird, wenn die Menge des Chlors verhältnissmässig gering ist, wird jedoch vollständig vermieden werden können, wenn die Kaliumpermanganatlösung, wie oben angegeben, in grossem Ueberschusse zugesetzt wird.

Zu den unten angegebenen Versuchen, welche die Brauchbarkeit der Methode darlegen, ist von einer Salzsäureauflösung, die 8,915 % Chlor enthielt, eine abgewogene Menge mit 100 *cc* gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser versetzt worden; das Chlorsilber wurde auf gewöhnliche Art behandelt.

A. Die salpetersäurehaltige Kaliumpermanganatlösung wurde in kleinem Ueberschusse derart zugesetzt, dass zwar ein reichlicher Bodensatz von Manganperoxyd ausgeschieden wurde, jedoch so, dass die Flüssigkeit selbst sich nicht roth gefärbt hielt. Das Manganperoxyd wurde durch Behandlung a) mit Oxalsäure, b) mit schwefliger Säure gelöst. Der Schwefel, der sich in geringer Menge ausgeschieden hatte, wurde durch Filtriren entfernt; bei einigen Versuchen — mit * bezeichnet — wurde das Chlorsilber unter dem Auswaschen gelblich und hatte nach dem Schmelzen eine dunkle Farbe angenommen.

a)	3,203 *g*	Salzsäure	gaben	1,1515 *g*	Chlorsilber,	gleich	8,895 %	Chlor		*
	5,510 «	«	«	1,9845 «	«	«	8,91 «	«		
	6,747 «	«	«	2,4295 «	«	«	8,94 «	«		*
b)	2,621 «	«	«	0,944 «	«	«	8,91 «	«		
	3,239 «	«	«	1,1685 «	«	«	8,92 «	«		*
	3,6865 «	«	«	1,327 «	«	«	8,905 «	«		
	5,7005 «	«	«	2,053 «	«	«	8,91 «	«		

B. Die Kaliumpermanganatlösung wurde in grossem Ueberschusse zugesetzt, so dass die Flüssigkeit sich nach Verlauf von kurzer Zeit roth gefärbt hielt. Nach der Behandlung a) mit Oxalsäure oder b) mit schwefliger Säure war die Flüssigkeit vollständig klar, so dass das Fällen mit Silbernitrat ohne vorhergehendes Filtriren vorgenommen werden konnte. Das Chlorsilber hielt sich bei allen Versuchen vollständig weiss und war nach dem Schmelzen hellgelb-durchsichtig.

a) 3,960 *g*	Salzsäure	gaben	1,428 *g*	Chlorsilber,	gleich	8,92 %	Chlor
5,275 «	«	«	1,8995 «	«	«	8,91 «	«
7,169 «	«	«	2,583 «	«	«	8,91 «	«
b) 4,0175 «	«	«	1,4435 «	«	«	8,89 «	«
4,775 «	«	«	1,722 «	«	«	8,92 «	«

Wie man sieht, stimmen alle Versuche sehr gut mit dem wirklichen Chlorgehalte.

Um das Brom zu bestimmen, wird der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat (1 Theil des Salzes, 20 bis 25 Theile Wasser und 3 bis 4 Theile concentrirte Salpetersäure) so lange unter Umrühren zugesetzt, bis sich in der Flüssigkeit ein reichlicher Bodensatz von Manganperoxyd gebildet hat, oder, was vorzuziehen ist: die Kaliumpermanganatlösung wird schnell unter stetem Umrühren so lange zugesetzt, bis die Flüssigkeit nach Brom riecht: in diesem Falle ist nämlich die Oxydation vollständig und die Flüssigkeit kann, nachdem sie mit schwefliger Säure behandelt ist, gleich mit Silbernitrat gefällt werden; im ersteren Falle scheidet sich ein wenig Schwefel aus, der durch Filtriren entfernt werden muss. Gleich nach der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird vorsichtig wässrige schweflige Säure zugesetzt, bis das ausgeschiedene Manganperoxyd vollständig gelöst worden ist, indem ein Ueberschuss von dem Reductionsmittel wieder entfernt wird, wie bei der Bestimmung des Chlors erwähnt worden. Es leuchtet ein, dass hier, nachdem das frei gewordene Brom durch einige Tropfen wässeriger schwefliger Säure in Bromwasserstoff verwandelt worden ist, das ausgeschiedene Manganperoxyd auch in Oxalsäure aufgelöst werden könnte.

Zu den unten angeführten Versuchen wurde von einer wässerigen Bromwasserstoffauflösung, die 45,91 % Brom enthielt, eine abgewogene Menge zu 100 *cc* Schwefelwasserstoffwasser gesetzt. Bei den Versuchen A wurde die Kaliumpermanganatlösung nach und nach bis zur deutlichen Ausscheidung von Manganperoxyd zugesetzt, bei den Versuchen B dagegen schnell und bis die Flüssigkeit deutlich nach Brom roch; im letzten Falle war die Oxydation vollständig und die Flüssigkeit wurde ohne Filtriren gleich nach der Behandlung mit schwefliger Säure mit Silbernitrat gefällt. Das Bromsilber hielt sich in beiden Fällen ohne Veränderung während des Auswaschens und war nach dem Schmelzen durchsichtig-hellgelb.

I.	1,5165 *g* Bromwasserstoff	gaben	1,635 *g* Bromsilber,	gleich	45,88%	Brom
	2,4575 „	„	2,648 „	„	45,85 „	„
II.	1,4785 „	„	1,5915 „	„	45,80 „	„

Wie man sieht, stimmen diese Versuche sehr gut mit dem wirklichen Bromgehalte 45,91 %. Dass der letzte Versuch ein etwas zu niederes Resultat gegeben hat, rührt sicherlich vom Verdampfen einer geringen Menge des frei gemachten Broms her.

Zur Bestimmung des Jods wird eine ziemlich verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, welche nicht allzuviel Salpetersäure enthalten darf, angewandt (1 Theil des Salzes, 50 Theile Wasser und 1,5 bis 2 Theile Salpetersäure); diese wird nach und nach unter stetem Umrühren zugesetzt, bis die Flüssigkeit eine braungelbe Farbe von frei gemachtem Jod erhalten hat. Hier wird selbstverständlich kein Manganperoxyd ausgeschieden und aller Schwefelwasserstoff wird unter Abscheidung freien Schwefels zerlegt: dieser ist in solcher Form ausgeschieden worden, dass er, nachdem die Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen wässeriger schwefliger Säure entfärbt worden ist, sich sehr leicht durch Filtriren entfernen lässt.

Zum Versuch wurde Jodkalium mit einem Gehalte von 76,16 % Jod angewandt; dieses letztere wurde in 100 *cc* Schwefelwasserstoffwasser aufgelöst. Das Jodsilber wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und erst nach vollständigem Auswaschen, welches schnell und leicht vor sich ging, auf dem Filter mit kochendem Wasser übergossen.

1,280 *g* Jodkalium lieferten 1,802 *g* Jodsilber gleich 76,08 % Jod.

Zur Trennung von Strontian und Kalk.

Von

D. Sidersky.

Die Trennung von Strontian und Kalk bei den quantitativen Bestimmungen derselben ist in letzterer Zeit von grossem Interesse geworden, seitdem der westphälische Strontianit seine technische Anwendung zur Darstellung von Strontianhydrat (behufs Entzuckerung der Melasse) gefunden hat.

Die unten beschriebene Methode beruht auf folgenden, durch mehrfache analytische Arbeiten festgestellten Beobachtungen.

1. Setzt man zu einer neutralen Strontianlösung ein Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, so entsteht ein Niederschlag von nur schwefelsaurem Strontian und keine Spur von oxalsaurem Strontian.

2. Setzt man zu einer neutralen Kalklösung ein Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, so fällt immer oxalsaurer Kalk und keine Spur von schwefelsaurem Kalk aus.

3. Setzt man zu einer kalkhaltigen Strontianlösung das erwähnte Gemisch, so entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Strontian und oxalsaurem Kalk, welche zwei Verbindungen, auf das Filter gebracht und ausgewaschen, durch verdünnte Säure von einander getrennt werden.

Zur Feststellung dieser Beobachtungen sind die entstandenen Niederschläge auf ihre Basen sowie Säuren untersucht worden. Bei der Beobachtung 1 ist der entstandene Niederschlag auf ein Filter gebracht, sorgfältig gewaschen und mit Säure behandelt worden. Das abfiltrirte saure Filtrat mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, zeigte nicht die mindeste Trübung von Strontiumoxalat und hat sich ebensowenig durch einen Zusatz von Ammoniumcarbonat getrübt. Sämmtlicher Strontian war also an Schwefelsäure und nicht an Oxalsäure gebunden.

Bei der Beobachtung 2 hat sich der ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Salzsäure vollkommen gelöst. Um jedoch sicher zu sein, dass nicht die mindeste Spur von (in Säuren in merklicher Menge löslichem) Gyps mitgefällt worden war, wurde die saure Lösung mit etwas Chlorbaryum versetzt; es entstand aber kein Niederschlag, wodurch die Abwesenheit von Gyps nachgewiesen ist. Der Niederschlag bestand also nur aus oxalsaurem Kalk.

Die Beobachtung 3 ist durch qualitative, sowie quantitative Analyse festgestellt worden.

Zur qualitativen Prüfung ist der entstandene Niederschlag, nach dem vollständigen Auswaschen, mit verdünnter Salzsäure behandelt, filtrirt und ausgewaschen worden. Der auf dem Filter gebliebene Rest wurde mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron digerirt und längere Zeit gekocht. Das Sulfat ist in Carbonat übergegangen, welches nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Salzsäure gelöst wurde. Zum Nachweis von Kalk wurde in bekannter Weise mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, filtrirt und, nach dem Abstumpfen des Filtrats mit Ammoniak, mit oxalsaurem Ammon versetzt. Es entstand kein

Niederschlag. Ebenso wurde das saure Filtrat von dem ersten Niederschlag auf die Anwesenheit von Strontian durch Gypslösung geprüft. Es entstand ebenfalls kein Niederschlag.

Der Niederschlag bestand also aus *schwefelsaurem Strontian* und *oxalsaurem Kalk*. Ein quantitativer Versuch mit gewogenen gleichen Mengen von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Strontian (welche Substanzen durch Reinigung der Nitrate mit Alkohol-Aether dargestellt worden waren) hat ergeben 99,4 % statt 100,0 % $SrCO_3$ und 100,3 % statt 100,0 % $CaCO_3$, wobei der Strontian als Sulfat und der Kalk als Aetzkalk gewogen worden sind.

Derartige chemische Erscheinungen*) lassen sich dadurch erklären, dass der *Strontian* eine viel *grössere Affinität* zu der *Schwefelsäure* als zu der *Oxalsäure* besitzt, weshalb das *Sulfat* des Strontians fast *unlöslich* in Wasser ist, während das *Oxalat* desselben nur *schwerlöslich* ist. Ebenso besitzt der *Kalk* eine weit *grössere Affinität* zu der *Oxalsäure* als zu der *Schwefelsäure*, er gibt mit der ersteren ein in Wasser fast *unlösliches Oxalat* und mit der letzteren den nur *schwerlöslichen Gyps*.

Auf die angeführten Beobachtungen ist die nachstehend beschriebene Methode zur Trennung von Strontian und Kalk gegründet, welche folgendermaassen ausgeführt wird.

Einige Gramme der zu untersuchenden Substanz (z. B. fein gepulverter Strontianit) werden in einem geräumigen Becherglase mit möglichst wenig concentrirter Salzsäure übergossen und einige Zeit gekocht, wodurch sämmtlicher Strontian (incl. des an Kieselsäure gebundenen) in Lösung übergeht, während Kieselsäure gallertartig zu Boden fällt. Alsdann wird zur Lösung Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde nebst dem Rest der Kieselsäure abgeschieden werden. Der aus Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde bestehende Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen, getrocknet, gewogen und als »Mergel« **) in Rechnung genommen, weil die Trennung der einzelnen Bestandtheile dieses Niederschlages von keinem besonderen Werth für die Technik ist.

---

*) Derartige Erscheinungen sind zweifellos auch von anderen Elementen zu erwarten, und ich gedenke auf dieses Thema noch zurückzukommen.

**) Diesen Niederschlag Mergel zu nennen, kann nur zu Missverständnissen führen, da man unter Mergel stets ein Gemenge von kohlensaurem Kalk mit Thon versteht. R. F.

Das quantitativ aufgefangene Filtrat, welches sehr concentrirt, also nöthigenfalls auf einem Wasserbade eingedampft sein muss, wird, behufs Bestimmung von Strontian und Kalk, im warmen Zustande mit einem Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammoniak (welches durch Auflösen von ca. 200 g Ammoniumsulfat und 30 g Ammonium-Oxalat in 1 l Wasser bereitet wird) versetzt, wodurch Strontiumsulfat und Calciumoxalat gleichzeitig gefällt werden. Grosser Ueberschuss des Reagens ist dabei zu vermeiden. Der Niederschlag wird sorgfältig auf ein Filter gebracht, zuerst mit warmem Wasser und darauf mit verdünnter Salzsäure gewaschen, wodurch das Calciumoxalat in Lösung übergeht, während das Strontiumsulfat zurückbleibt. Letzteres wird durch Waschen mit Wasser von der Säure befreit, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Filtrat wird mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, wodurch das Calciumoxalat wieder vollständig gefällt wird, (was durch Zusatz von Ammoniumoxalat zu prüfen ist). Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen über dem Gebläse in Aetzkalk übergeführt und als solcher gewogen.

Diese Methode lässt sich noch einigermaassen dadurch vereinfachen, dass man die kalkhaltige Strontianlösung, vor dem Zusatz des erwähnten Reagens, mit etwas Salzsäure versetzt, wodurch beim Zusatz des Reagens nur Strontiumsulfat gefällt wird, während das entstandene Calciumoxalat in Lösung bleibt und aus dem Filtrat durch Ammoniak gefällt werden kann. Es ist sehr einleuchtend, dass die letztere Ausführungsweise sicherer und leichter zu handhaben ist, was durch sehr sorgfältige Gegenversuche beobachtet wurde. Zur Feststellung der Genauigkeit dieser Methode sind 3 Versuche mit gewogenen Mengen chemisch-reiner Substanzen angestellt worden, in der Weise, dass das aus mehrfach unkrystallisirtem, barytfreiem Strontiumhydroxyd hergestellte Strontiumcarbonat mit grösseren und kleineren Mengen von gefälltem kohlensaurem Kalk zusammen in Salzsäure gelöst, die Lösung im sauren Zustande mit dem erwähnten Gemisch von Ammoniumsulfatoxalat versetzt und das entstandene Strontiumsulfat ausgewaschen, getrocknet und gewogen wurde. Alsdann wurde das Filtrat mit Ammoniak und etwas Ammoniumoxalat versetzt, das entstandene Calciumoxalat über dem Gebläse geglüht und als Aetzkalk gewogen.

Ergebnisse:

	I 100 Sr CO_3 + 21 Ca CO_3	II 100 Sr CO_3 + 15 Ca CO_3	III 100 Sr CO_3 + 13 Ca CO_3
angewandt	1,3460 *g* Sr CO_3 0,2876 *g* Ca CO_3	1,2378 *g* Sr CO_3 0,1846 *g* Ca CO_3	1,8744 *g* Sr CO_3 0,2406 *g* Ca CO_3
erhalten	1,6656 *g* Sr SO_4 0,1614 *g* Ca O	1,5332 *g* Sr SO_4 0,1046 *g* Ca O	2,3232 *g* Sr SO_4 0,1334 *g* Ca O
entsprechend	1,3379 *g* Sr CO_3 0,2882 *g* Ca CO_3	1,2316 *g* Sr CO_3 0,1848 *g* Ca CO_3	1,8632 *g* Sr CO_3 0,2404 *g* Ca CO_3
auf 100 Theile der angewandten Substanzen gefunden	99,4 Sr CO_3 100,2 Ca CO_3	99,5 Sr CO_3 100,1 Ca CO_3	99,4 Sr CO_3 99,9 Ca CO_3

Die etwas zu niedrig ausgefallenen Ergebnisse der Strontianbestimmungen lassen sich dadurch erklären, dass das Strontiumsulfat doch bekanntlich in verdünnter Salzsäure etwas löslich ist.. Jedoch sind die hierdurch entstehenden Verluste, welche natürlich auch bei sorgfältigster Arbeit nicht zu vermeiden sind, sehr klein und können für die Technik unberücksichtigt bleiben.

Zur quantitativen Analyse der Muttermilch, nebst einem Anhange über Kuhmilch.

Von

Dr. **Emil Pfeiffer,**
Prakt. Arzte in Wiesbaden.

1. Bestimmung des Caseïnes der Muttermilch.

Die Methoden zur Bestimmung des Caseïnes in der Muttermilch waren bis jetzt vollständig unzulängliche, da wegen der bisher angenommenen Unfällbarkeit des Caseïnes der Muttermilch durch verdünnte Säuren gewöhnlich solche Methoden gewählt wurden, welche alle Eiweisskörper der Milch zusammen niederschlagen (Alkohol) oder ausserdem sogar noch Producte ergaben, in welchen das Fällungsmittel (Tannin) in einem mehr oder weniger beträchtlichen Gewichtsantheile enthalten war.

Nachdem es mir gelungen war, zu zeigen, dass das Caseïn der Muttermilch durch verdünnte Salzsäure und Essigsäure sicher coagulirt werden kann (Berliner Klinische Wochenschrift. 1882. No. 44 Pag. 666) liess sich die Bestimmung des Caseïnes getrennt von den anderen Eiweissstoffen mit voller Sicherheit ausführen.

Um die Bedingungen, unter welchen die Muttermilch mit Salzsäure resp. Essigsäure gerinnt, zu studiren, verfährt man folgendermaassen.

Von ganz frischer Muttermilch misst man 2 *cc* mittelst Pipette in ein Reagensröhrchen ab und versetzt sie zunächst mit 3 Tropfen einer sehr verdünnten Salzsäure, welche man aus einer Bürette abtropfen lässt, (2,2 *g* officinelle concentrirte Salzsäure auf 100 *g* Aq. destill.; spec. Gewicht 1,0020) mischt gut und bringt das Röhrchen in Wasser von 50—55° R.; zeigen sich nach einigen Minuten keine Coagulationserscheinungen, so wird eine neue Probe abgemessen und mit 4 Tropfen Salzsäure versetzt u. s. f. Zuweilen tritt erst bei 6 resp. 7 Tropfen die Coagulation ein. Es ist besser jedesmal eine neue Probe von 2 *cc* abzumessen, als derselben Milchprobe immer neue Tropfen Salzsäure zuzusetzen. Die ersten Gerinnungserscheinungen zeigen sich an den dünnen Milchschichten, welche beim Schütteln mit der Salzsäure an den Wänden des Röhrchens zurückgeblieben sind: dieselben erscheinen fein gekörnt. Weiterhin bilden sich deutliche Gerinnselballen, und wenn die Fällung vollständig gelungen ist, so heben sich die Gerinnsel nach oben, indem sie unten ein etwas trübes Serum zurücklassen. Misst man weitere Proben von 2 *cc* ab und fügt denselben immer mehr Salzsäure zu, so tritt sehr bald keine Coagulation mehr auf. Meist sind vom Beginne der Coagulation an 3—4 Tropfen der oben angegebenen Salzsäure auf 2 *cc* Muttermilch genügend, die Coagulation wieder aufzuheben.

Obwohl die Coagulation auch bei etwas niedrigerer Temperatur eintritt, so ist doch Wasser von 50—55° R. dem Eintritte der Gerinnung am günstigsten.

Die für Gerinnungsversuche passende Essigsäure ist 1 Theil concentrirte Essigsäure auf 50 Theile destillirtes Wasser. Die Art und Weise, die Gerinnung zu demonstriren, ist genau dieselbe wie bei der Salzsäure, jedoch scheint die Essigsäure für die quantitative Bestimmung des Caseïnes nicht geeignet, da die Gerinnsel so fein werden, dass nicht so leicht, wie bei der Salzsäure, ein klares Filtrat zu erzielen ist. Auch das Durchleiten eines Kohlensäurestromes während 1/4 Stunde macht die Filtrate nicht klar.

Der Ausführung der quantitativen Bestimmung des Caseïnes muss bei jeder Muttermilch die oben angegebene Probe vorausgeschickt werden, um zu sehen bei wie viel Tropfen Salzsäure die betreffende Milch gerade so gerinnt, dass die Gerinnsel sich nach oben heben und Serum sich abscheidet, da die hierzu nöthige (adaequate) Salzsäuremenge für jede Muttermilch verschieden ist. Die eine Muttermich fängt erst bei 7 Tropfen auf 2 *cc* an zu gerinnen, während eine andere bei 7 Tropfen schon nicht mehr gefällt wird.

Nach Bestimmung der »adaequaten« Salzsäuremenge wägt man 10 *g* Milch auf einer guten Wage möglichst genau in ein Reagensröhrchen ab, versetzt sie mit dem Fünffachen der für 2 *cc* gefundenen adaequaten Salzsäuremenge, mischt gut und setzt das Röhrchen in Wasser von 50—55° R. Während das Wasser langsam erkaltet, scheiden sich die Gerinnsel ab und heben sich nach oben. Nach 10—15 Minuten wird das Röhrchen aus dem Wasserbade genommen und erkaltet dann an der Luft noch vollständig. Jetzt wird der ganze Inhalt des Röhrchens auf ein hinreichend grosses, doppeltes, gewogenes Filter gegossen. Die ersten Tropfen des Filtrates sind, selbst bei Anwendung doppelter Filter, häufig unklar, besonders wenn die Milch sehr fett ist. Sie werden, sobald die ersten ganz klaren Tropfen am Trichter erscheinen, in das Reagensröhrchen zurückgebracht, dasselbe tüchtig damit ausgespült (durch Schütteln) und sein Inhalt wieder auf das Filter gegossen. Nachdem Alles klar durchgelaufen ist, wird mit höchstens 20 *cc* destillirtem Wasser ausgewaschen. Auch die ersten Tropfen des Waschwassers werden gesondert aufgefangen, da sie, besonders bei sehr fetter Milch, manchmal trübe sind. Ist Alles klar durchgelaufen, so wird das Filter getrocknet, in einem Soxhlet-Szombathy'schen Aetherextractionsapparate*) von Fett befreit, abermals getrocknet und gewogen.

Da die Salze, der Milchzucker und die löslichen Eiweissstoffe durch das Waschwasser, das Fett durch den Aether aus dem Niederschlage entfernt wurden, so ist der zurückgebliebene Rest des Niederschlages der durch Salzsäure coagulirte Eiweisskörper der Muttermilch oder das Caseïn.

2. Bestimmung des Albumins.

Die Bestimmung des Albumins geschieht durch Kochen des von dem Salzsäure-Niederschlage erhaltenen Filtrates, welches man mit dem

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 365.

Waschwasser vereinigt hat. Es bilden sich beim Kochen entweder deutliche Flocken oder es entsteht doch eine beträchtliche Trübung. Die Bildung von Flocken scheint manchmal durch Zusatz von 1—2 Tropfen der oben angegebenen verdünnten Salzsäure befördert zu werden, in anderen Fällen durch Verdünnen des Filtrates, doch ist darüber nichts Bestimmtes ermittelt worden.

Der durch Kochen entstandene Niederschlag wird ebenfalls auf einem gewogenen, am besten doppelten Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Ist beim Kochen nur eine Trübung entstanden, so muss man das Filtrat noch einmal, oder selbst mehrmals, über das Filter giessen, bis das letzte Filtrat vollkommen klar ist. In manchen Fällen bekommt man jedoch auf keine Weise ein ganz klares Filtrat, ein Missgeschick, welches auch bei der Bestimmung des Albumines der Kuhmilch nach Hoppe-Seyler manchmal passirt. Diese nicht auf das Filter zu fixirende Trübung fällt dann nachher dem »Eiweissreste« anheim.

Der auf dem Filter gebliebene Rückstand ist das Albumin.

3. Der Eiweissrest.

Wenn man das Filtrat von dem Albuminniederschlage mit einigen Cubikcentimetern einer 10 procentigen Tanninlösung versetzt, so entsteht, auch wenn das Filtrat wasserklar war, doch jedesmal eine mehr oder weniger beträchtliche Trübung, welche sich nach einigem Stehen in einen flockigen Niederschlag verwandelt. Es sei hier sogleich bemerkt, dass derselbe Niederschlag auch in der Kuhmilch entsteht, wenn man dieselbe behufs der Bestimmung des Caseïnes genau nach Hoppe-Seyler behandelt, d. h. nach Verdünnung auf das 40 fache Volumen mit sehr verdünnter Essigsäure versetzt, einen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit leitet und aus dem Filtrate das Albumin durch Kochen fällt. Wenn man jetzt das Filtrat von dem Albuminniederschlage mit einigen Cubikcentimetern 10 procentiger Tanninlösung versetzt, so entsteht dieselbe Trübung, resp. derselbe flockige Niederschlag wie bei der Muttermilch. Es ist dieser Niederschlag demnach weder eine Eigenthümlichkeit der menschlichen Milch, noch beruht er auf einer Mangelhaftigkeit der Methode, da ja auch die für die Kuhmilch allgemein adoptirte und vortreffliche Hoppe-Seyler'sche Methode ihn ebenso auftreten lässt.

Der Niederschlag könnte allerdings darauf beruhen, dass sowohl durch die Säuren als auch durch das Kochen nicht alles Caseïn resp. Albumin niedergeschlagen worden wäre. Ebensowohl ist es aber auch denkbar, dass in dem letzten Filtrate nur noch solche Modificationen der Eiweisskörper enthalten sind, welche weder durch Säuren noch durch Kochen niedergeschlagen werden, also peptonartige Körper. Dass die Kuhmilch wenigstens derartige Substanzen enthält, ist von Danilewsky und Radenhausen*) nachgewiesen. Die Nichtfällbarkeit der betreffenden Substanzen durch Säuren und Kochen, sowie ihre Fällbarkeit durch Tannin, sprechen für die peptonartige Natur des Eiweissrestes. Die Möglichkeit, dass auch noch Spuren von Caseïn resp. Albumin in dem Eiweissreste enthalten seien, ist nicht abzuweisen.

Für die quantitative Analyse der Milch genügt es zu wissen, dass dieser Eiweissrest jedesmal vorhanden ist und dass er deshalb auch jedesmal besonders bestimmt werden muss. Da in dem mit Tannin erhaltenen Niederschlage jedenfalls das Tannin in einer Art von chemischer Verbindung mit den betreffenden Eiweissstoffen enthalten ist, so ist es wichtig, bei der Bestimmung des Eiweissrestes eine immer gleich starke Tanninlösung anzuwenden um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten. Es ist daher nothwendig das letzte Filtrat immer auf ein bestimmtes Volumen zu bringen (etwa 50 *cc*) und für je 10 *cc* des Filtrates je 1 *cc* einer 10procentigen wässerigen Tanninlösung anzuwenden. Auf diese Weise wird es möglich sein, eine gewisse Uebereinstimmung unter den verschiedenen Analysen zu erzielen. Am wünschenswerthesten wäre es allerdings, wenn dann noch ausserdem bekannt wäre, wie viele Procente des erhaltenen Niederschlages Albuminate, wie viele Tannin wären, doch scheint dieses Verhältniss sehr zu wechseln.

Nachdem man also das Filtrat von dem Albuminniederschlage auf ein bestimmtes Volumen gebracht hat, fügt man die Tanninlösung zu, lässt einige Zeit stehen, filtrirt auf ein gewogenes Filter, wäscht tüchtig mit destillirtem Wasser aus, trocknet und wägt.

Der Rückstand ist der Eiweissrest.

Die Aufführung von Listen über die Resultate der nach meiner Methode ausgeführten Analysen würde kein Interesse haben, da die Muttermilch ein in seiner Zusammensetzung sehr wechselndes Product

*) Untersuchungen über die Eiweissstoffe der Milch. Forschungen auf dem Gebiete der Viehhaltung. Bremen. 1880.

ist und daher die nackten Zahlen nichts beweisen würden. Dagegen erscheint es angemessen, die Ergebnisse einiger Analysen anzuführen, bei welchen je 2 Parallelbestimmungen (A u. B) vergleichsweise mit derselben Milch angestellt wurden, da dieselben zeigen, dass die von mir vorgeschlagene Methode wirklich constante Resultate liefert.

Als Vorbedingung für das Zustandekommen gleicher Resultate bei derartigen Parallelbestimmungen ist es nothwendig, dass zu der gleichen Menge Milch auch immer die gleiche Menge Salzsäure zugefügt wird, sowie, dass die Coagulationstemperatur dieselbe ist. Dass auch die übrigen Manipulationen, wie Auswaschen, Trocknen u. s. w. für vergleichende Bestimmungen dieselben sein müssen, versteht sich von selbst.

Die Analysen folgen der Zeit ihrer Entstehung nach geordnet. Alle Zahlen sind Procentzahlen.

Datum	Reaction	Spec. Gewicht		Caseïn	Albumin	Eiweissrest	Summe der Eiweissstoffe	Butter
28. Sept	Alkalisch	1035,0	A	0,659	0,110	0,504	1,273	2,241
			B	0,615	0,120	0,545	1,280	2,256
29. Sept.	Stark alkal.	1035,2	A	0,850	0,095	0,407	1,352	1,416
			B	0,830	0,117	0,387	1,334	1,435
30. Sept.	Stark alkal.	1035,2	A	0,714	0,150	0,317	1,181	1,548
			B	0,774	0,129	0,289	1,192	1,554
1. October	Schw. alkal.	1036,2	A	0,689	0,161	—	—	1,106
			B	0,689	0,091	0,460	—	1,075
6. October	Alkalisch	1034,5	A	0,710	0,118	0,490	1,318	1,554
			B	0,719	0,081	0,435	1,235	1,561

Leider war die Milch, welche zu diesen Analysen verwandt wurde, von schlechter Qualität, d. h. sehr eiweiss- und besonders caseïnarm. Sonst hat die Milch gesunder Frauen durchschnittlich 1,2 % Caseïn und 1,6—1,7 % Gesammteiweiss. Da jedoch aus anderen Gründen gerade mit dieser Milch Analysen vorgenommen werden mussten und keine Gelegenheit zur Analysirung anderer Milch gegeben war, so können auch nur diese gerade vorhandenen Parallelanalysen angeführt werden.

4. Anhang betreffend den Eiweissrest in der Kuhmilch.

Wie schon vorher erwähnt, zeigt auch die Kuhmilch, wenn man die Eiweissstoffe derselben nach Hoppe-Seyler bestimmen will, den von mir bei der menschlichen Milch aufgefundenen »Eiweissrest«.

Es bedarf daher die Hoppe-Seyler'sche Methode der Erweiterung, dass man in jedem Falle diesen Eiweissrest besonders bestimmen muss.

Man bringt zu diesem Zwecke das Filtrat von dem Albuminniederschlage auf ein bestimmtes Volumen und fügt für je 10 *cc* desselben, je 1 *cc* einer 10 procentigen wässerigen Tanninlösung hinzu.

Hierdurch wird wenigstens eine gewisse Uebereinstimmung in den Analysen erzielt, so lange der Antheil des Tannins an dem entstehenden Niederschlage nicht genauer präcisirt werden kann.

Der Eiweissrest in der Kuhmilch ist nicht unbeträchtlich. Er betrug in einer Reihe von Analysen durchschnittlich 0,731 % bei einem Caseïngehalte von 2,329 % und einem Albumingehalte von 0,224 %.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Stickoxydgases resp. der Salpetersäure.

Von

Dr. C. Böhmer.

Von den vielen Methoden, welche man zur Bestimmung der Salpetersäure angegeben hat, sind diejenigen der ausgedehntesten Anwendung fähig, welche auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür beruhen. Sie werden wohl auch allgemein zu den besten gezählt. Die Methoden, nach welchen man den quantitativen Verlauf dieser Reaction verfolgt, sind verschiedener Art.*) Pelouze bestimmte den Rest des im Ueberschuss zugesetzten Eisenchlorürs, C. D. Braun das durch die Oxydation entstandene Eisenchlorid und endlich Schlösing die Quantität des hieraus resultirenden Stickoxydgases. Die Bestimmung des Stickoxyds wiederum kann auf verschiedene Weise geschehen. Schlösing führt es in Salpetersäure über, F. Schulze bestimmt es aus

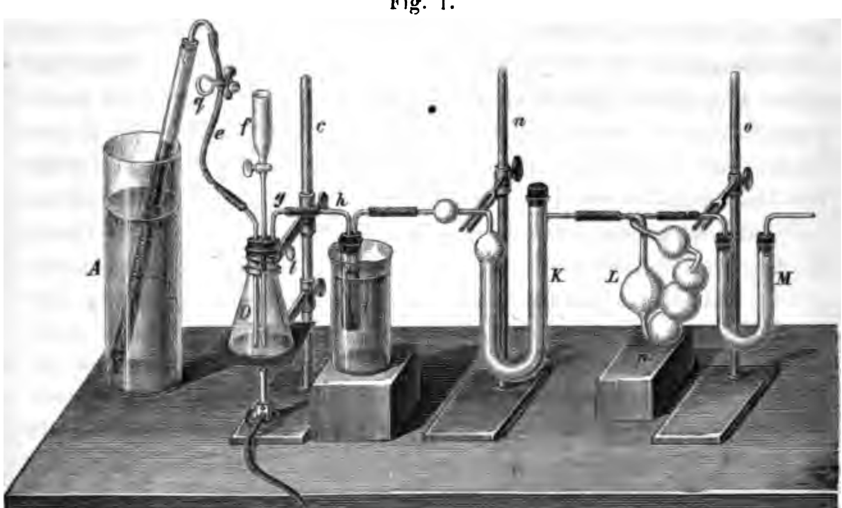
*) Vergl. Fresenius. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. Bd. I. p. 519.

dem Volumen. Für beide Zwecke sind mannigfache Apparate angegeben worden.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass gravimetrische Methoden zu den genauesten Zahlen führen, suchte ich das entbundene Stickoxydgas durch directe Wägung zu bestimmen.

Wie ich bereits früher mittheilte,*) besitzen wir in der Chromsäure ein treffliches Absorptionsmittel für Stickoxyd. Auf Grund dieser Thatsache habe ich einen Apparat (Fig. 1) construirt, der es gestattet, dieses Gas analog einer bekannten Methode der Kohlensäurebestimmung durch Absorption und Wägung zu bestimmen.

Fig. 1.



A ist ein hoher, etwa zu zwei Dritteln mit verdünnter Salzsäure gefüllter Standcylinder, in welchem sich ein auf beiden Seiten offenes, unten zu einer Spitze geschmolzenes, nicht zu enges Glasrohr — ein Stück eines unbrauchbar gewordenen Kühlers oder Einschmelzrohres — befindet, das mit Marmorstücken gefüllt ist. In das mittelst der eisernen Klemme l auf dem Stativ c befestigte, 100—150 *cc* fassende Kölbchen D bringt man die Substanz. Das Kölbchen ist mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen eine Oeffnung ein bis auf den Boden des Kölbchens reichendes, zu einer Spitze ausge-

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 212.

zogenes Glasrohr geht, welches durch den mit Schraubenquetschhahn versehenen Gummischlauch e mit dem Kohlensäureentwickelungsapparat A in Verbindung steht. Ein mit Glashahn versehener und ebenfalls zu einer Spitze ausgezogener Scheidetrichter f geht bis auf den Boden des Kölbchens D, während ein drittes, rechtwinklig gebogenes Rohr g dicht unter dem Kautschukstopfen abschneidet. Dieses ist mittelst eines engen Gummischlauches mit einem gleich weiten, rechtwinkligen Rohr h verbunden, welches, durch einen doppelt durchbohrten Kork gehend, bis zu zwei Drittel in das nicht zu enge Reagensrohr i hineinragt, das zum Zwecke der Abkühlung in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas gesenkt ist. Ein dicht unter dem Kautschukstopfen des Reagircylinders abschneidendes, rechtwinklig gebogenes Rohr verbindet dasselbe mit dem Chlorcalciumrohr K. L ist ein mit concentrirter Chromsäurelösung gefüllter Kaliapparat und M ein Chlorcalciumröhrchen. Beide sind durch Gummischläuche unter einander und mit dem Chlorcalciumrohr K verbunden und zur Absorption des Stickoxydes resp. des Wassers bestimmt. Die Absorptionsapparate ruhen auf den Stativen n, o und der Unterlage p.

Zum Zwecke der Analyse bringt man die Substanz mit wenig Wasser in das Kochkölbchen D und treibt durch Oeffnen des Quetschhahns q die Luft durch Kohlensäure aus. Hierauf lässt man durch den Scheidetrichter Eisenchlorür und sehr starke Salzsäure zufliessen, stellt die Kohlensäureentwickelung bis auf ein Minimum ab und erwärmt die Flüssigkeit langsam bis zum Kocken. Das entbundene Stickoxyd passirt zunächst das Reagensrohr i, auf dessen Boden sich, mit wenig Wasser übergossen, etwa 0,5 *g* kohlensaures Natron befinden. Das Gas wird hier von geringen Mengen mitgerissener Salzsäure und dem grössten Theil des Wassers befreit. Nach dem Passiren des Chlorcalciumrohres K gelangt es vollständig wasserfrei in die Chromsäure zur Absorption. Ist alles Stickoxyd ausgetrieben, so leitet man kurze Zeit einen langsamen Strom Kohlensäure durch den Apparat, zieht ihn zunächst zwischen i und K auseinander, saugt mit Hülfe eines an M angefügten Gummischlauches Luft hindurch und wägt L und M.

Da ein Molecül Stickoxyd einem Molecül Salpetersäure entspricht, so lässt sich aus der Gewichtszunahme in bekannter Weise die Salpetersäure berechnen.

Wie ich bereits schon früher hervorgehoben, besitzt die Chromsäure in salpetersaurer Lösung die kräftigste Absorptionswirkung. Um daher eine möglichst vollkommene und anhaltende Absorption zu er-

zielen, wurde bei den folgenden Versuchen der Kaliapparat mit 10 bis 15 *cc* einer 12procentigen Salpetersäure gefüllt, in welcher 10 *g* Chromsäure gelöst waren. Eine solche Lösung konnte ohne Nachtheil mehrere mal hinter einander benutzt werden.

Für die Versuche wurden je 0,25 *g* salpetersaures Natrium mit einigen Cubikcentimetern Wasser in das Zersetzungkölbchen gebracht, der Apparat mit Kohlensäure gefüllt und der Salpeter mit 20—25 *cc* concentrirter Eisenchlorürlösung und 30 *cc* sehr starker Salzsäure reducirt. Die Gewichtszunahme des Chromsäureapparates plus Chlorcalciumrohres betrug:

1) 0,0814 *g* + 0,0058 *g* = 0,0872 *g* entsprechend 0,2471 *g* $NaNO_3$
2) 0,0841 *g* + 0,0042 *g* = 0,0883 *g* entsprechend 0,2502 *g* $NaNO_3$
3) 0,0841 *g* + 0,0056 *g* = 0,0896 *g* entsprechend 0,2539 *g* $NaNO_3$.

Versuchsstation Münster, im September 1882.

Vorschlag zu einer Methode um Kohlensäure, Stickstoff etc. in gewissen Verbindungen zu bestimmen.

Von

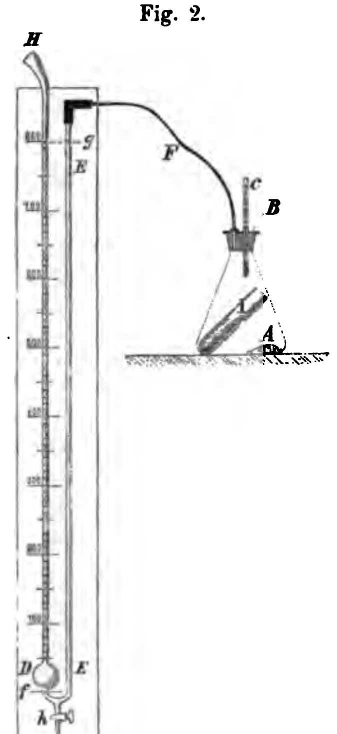
K. Sondén.

Das Azotometer und der Scheibler'sche Apparat sind wegen der Schnelligkeit, mit welcher sie zu arbeiten gestatten, von allgemeinem, praktischem Werth. Ihre Anwendung beruht bekanntlich darauf, dass das Volum in Freiheit gesetzter Gase, Stickstoff und Kohlensäure, bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Barometerstand gemessen und daraus das Resultat berechnet wird. Indessen ist die Berechnung ziemlich lästig. Temperatur, Barometerstand, erhaltenes Gasvolum etc. sind variable Grössen, weshalb es auch schwierig ist, Hülfstabellen auszurechnen. Ausserdem ist ein gutes Barometer unbedingt erforderlich. Um nun die Berechnung unter Umständen zu erleichtern und das Barometer ganz und gar umgehen zu können, habe ich eine Untersuchung vorgenommen, ob man nicht die Methode dermaassen verändern könne, dass man den Druck des entwickelten Gases bei constantem Volumen statt, wie jetzt geschieht, das Volum bei constantem Drucke messe. Theoretisch ist das eine fast so richtig wie das andere. Wenn man bei einem Drucke arbeitet, der den atmosphärischen nicht

übersteigt, bleiben nämlich die Abweichungen der Gase von dem Mariotte'schen Gesetze so gering, dass man sie vernachlässigen kann. Was die praktische Ausführung betrifft, so ist sie einfach. Die Aufmerksamkeit ist hauptsächlich darauf zu richten, dass der Apparat von Anfang an gut schliesst und dass die Temperatur constant bleibt.

Ich gehe zur Beschreibung des in Fig. 2 dargestellten Apparates über. Weil ich aber genöthigt war den meinigen selbst zu bauen und er deshalb zufolge seiner Einfachheit nicht so praktisch wie möglich werden konnte, so werde ich ihn beschreiben, wie ich ihn zur Anwendung empfehlen kann, wenn jemand ihn versuchen will.

Fig. 2.



A ist ein Entwicklungsgefäss aus dickem Glas, welches etwa 500 *cc* fasst.

B ist ein wohl eingeschliffener Messingstopfen, in dem das Thermometer c luftdicht mittelst Lackes eingekittet ist und an welchem die Röhre F festgekittet ist.

Die Röhre F ist aus Kupfer oder Blei, damit sie recht biegsam sei, und kann mit Vortheil capillar sein; sie ist mit E luftdicht verbunden.

Die communicirenden Glasröhren E D H bilden zusammen ein offenes Manometer, aus welchem die Flüssigkeit durch den Hahn h herausgelassen werden kann. H D darf nicht zu eng sein.

Die Kugel D muss mehr als das Volum der Röhre E fassen können.

D H ist mit einer Millimeterscala (von f gerechnet) versehen, und E mit einer Marke g.

Vor dem Gebrauche des Apparats muss man ein für allemal das Volum des Gefässes A und der Rohrleitung bis an die Marke g, mit Abzug für Thermometerkugel etc., feststellen. — Als Sperrflüssigkeit in dem Manometer lässt sich sowohl Quecksilber als Wasser anwenden; natürlich muss man aber die Grösse der Proben danach richten.

Um zum Beispiel eine Analyse von Kalkspath auszuführen, kann man auf folgende Weise verfahren:

In das Entwicklungsgefäss bringt man etwa 0,5 *g* der Substanz, genau abgewogen, in das Röhrchen L 10 *cc* Salzsäure, stellt L vorsichtig in das Entwickelungsgefäss A und setzt den etwas eingefetteten Stopfen B ein. Nun füllt man Quecksiber in H, bis die Kugel etwa halb voll ist; die Luft wird jetzt so weit ausgesaugt, wie es mit dem Munde ausführbar ist. Das Quecksilber steigt dann beim Zulassen der Luft ein Stück in E zurück. Nachdem sich die Temperatur ausgeglichen hat, bringt man durch Eingiessen von mehr Quecksilber die Säule in E bis an die Marke g. Der Stand des Quecksilbers in D H wird abgelesen und notirt. Man lässt nun die Säure auf die Probe herausfliessen, wobei das Quecksilber in E sinkt und in D H steigt. Wiederum giesst man Quecksilber ein, bis die Marke g erreicht ist. Eine zweite Ablesung an der Scala zeigt die Zunahme des Drucks durch die Entwicklung der Kohlensäure, mit anderen Worten, wie gross die Spannung der Kohlensäure ist. Selbstverständlich wird die Temperatur genau abgelesen.

Weil hier der Druck durch eine Differenzablesung ermittelt wird, so braucht man weder die Spannung des Wasser- oder Säuredampfes, noch die Capillardepression des Quecksilbers oder den Barometerstand in Betracht zu ziehen.

Ist G das absolute Gewicht des Gases,
V das corrigirte Volum des Entwicklungsgefässes (wobei man auch das Volum der Säure und des Eprouvettenröhrchens zu beachten hat),
S das Gewicht eines Cubikcentimeters des Gases bei 0^0 und 760 *mm*,
P die Zunahme des Drucks in Millimetern Quecksilbersäule,
t die Temperatur, so ist

$$G = \frac{V \cdot P \cdot S}{760\,(1 + 0{,}00366\,t)}$$

Für dasselbe Gas und denselben Apparat kann die Zahl $\frac{V \cdot S}{760}$, durch Anwendung immer derselben Säuremenge, constant gemacht und also ein für allemal ausgerechnet werden.

Beispiel:

Das Volum des Gefässes A	=	527,0 *cc*
« « der Rohrleitung bis g	=	6,4 «
		533,4 *cc*
Correction für das Thermometer	=	— 1,1 «
« « die Eprouvette	=	— 2,4 «
« « « Säure	=	— 10,0 «
		— 13,5 *cc*

Demnach: V = 519,9 *cc*.

1) P = 178 *mm*
t = + 25,5 °
abgewogen: 0,5000 *g* Ca O, CO_2
entsprechend: 0,2200 *g* CO_2

berechnet:

$$G = \frac{519,9 \,.\, 178 \,.\, 0,0019666}{760\,(1 + 25,5 \,.\, 0,00366)} = 0,2190\,g \qquad 0,2200\,g$$

2) P = 196,5
t = + 27,0 ° — G = 0,2400 *g* — 0,2398 *g*
abgewogen: 0,5450 *g* Ca O, CO_2

3) P = 178,5
t = 27,5 ° — G = 0,2182 *g* — 0,2200 *g*
abgewogen: 0,5000 *g* Ca O, CO_2

$$\text{Constant ist hier } \frac{519,9 \,.\, 0,0019666}{760} = 0,0013454$$

Zur Bestimmung von Stickstoff wird dieser auf gewöhnliche Weise mit bromirter Lauge freigemacht. Um aber eine zu grosse Quantität Flüssigkeit in dem Entwicklungsgefässe zu vermeiden, habe ich hier mit Wasserdruck gearbeitet (760 *mm* Quecksilber = 10298 *mm* Wasser), da natürlich die Proben viel kleiner genommen werden konnten. Obschon es sich vermuthen liess, dass Wasserdruck eine grössere Genauigkeit als Quecksilberdruck gestatten möchte und dass der Stickstoff wegen seiner geringeren Absorptionsfähigheit exacter zu bestimmen wäre als die Kohlensäure, so ist es mir nicht gelungen, hier so befriedigende Resultate zu erhalten (aus welchem Grunde müssen spätere Untersuchungen zeigen), wie im vorigen Falle. Wahrscheinlich rühren die Fehler von den ungünstigen Temperaturverhältnissen her, die zu beseitigen mir wohl nicht vollständig gelungen war.

Beispiele: Analyse von Salmiak in 0,8 procentiger Lösung.

Das Volum des (ein wenig umgeänderten) Apparats	=	533,8 *cc*
Correction für die Eprouvette	= —	6,5 «
« « « Bromirte Lauge	= —	30,0 «
« « « Probe	= —	20,0 «
V	=	477,3 *cc*

1) S = 0,0012566
V = 477,3 *cc*
$P_{(aq)}$ = 773 *mm*
t = + 25°

$$G = \frac{477,3 \cdot 0,0012566}{10298} \cdot \frac{773}{1 + 25 \cdot 0,00366}$$

= 0,0412 *g* N entsprechend 0,157 *g* NH_4Cl

abgewogen: 0,160 *g* NH_4Cl, entsprechend 0,0420 *g* N

2) V = 476,3 *cc*
$P_{(aq)}$ = 790 *mm* N = 0,0421 *g* entsprechend 0,1603 *g* NH_4Cl
t = + 25°
abgewogen: 0,160 *g* NH_4Cl = 0,0420 *g* N

3) V = 476,3 *cc*
$P_{(aq)}$ = 780 *mm* N = 0,0405 *g* entsprechend 0,154 *g* NH_4Cl
t = + 25,3°
abgewogen: 0,160 *g* NH_4Cl = 0,0420 *g* N

4) V = 482,3 *cc*
$P_{(aq)}$ = 571 *mm* N = 0,0307 *g* entsprechend 0,117 *g* NH_4Cl
t = + 25,5°
abgewogen: 0,120 *g* NH_4Cl = 0,0315 *g* N

5) V = 482,8 *cc*
$P_{(aq)}$ = 580 *mm* N = 0,0313 *g* entsprechend 0,1193 *g* NH_4Cl
t = + 25°
abgewogen: 0,1203 *g* NH_4Cl = 0,0316 *g* N

Ueberzeugt, dass die so rasch ausführbare Methode in der Praxis Anwendung finden könne, habe ich sie durch diesen kleinen Aufsatz zu weiterer Prüfung empfehlen wollen und kann ich nur noch zufügen, dass sie sich wahrscheinlich, mit einiger Modification des Apparats, auch statt des Nitrometers anwenden liesse, vielleicht zu Trennung von Zink und Zinkoxyd und bei anderen Analysen, wo Gase in der Kälte entwickelt werden.

Borsigwerk, September 1882.

Eine Bürette für Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen.

Von

Karl Abraham.

Seit längerer Zeit bediene ich mich für Kautschuk zerstörende Titrirlösungen einer Bürette, welche meiner Ansicht nach vor der Gay-Lussac'schen und deren Modificationen grosse Vorzüge hat. Sie besteht, wie Fig. 3 zeigt, aus einem graduirten Cylinder A und einem heberartig gebogenen dünnen Glasrohr B, das an dem Cylinder vermittelst des Ringes C (welchen Fig. 4 im Horizontalschnitte darstellt) so befestigt ist, dass es sammt dem Ringe mit geringer Reibung auf und nieder bewegt werden kann. Das zugespitzte Ende des äusseren Heberarmes ist vom Cylinder etwa 5 *cm* entfernt und hat eine etwa 1 *mm* weite Ausflussöffnung. Der innere Arm ist unten auf eine Länge von 6 *cm* so abgebogen, dass seine Achse hier ungefähr mit derjenigen des Cylinders zusammenfällt.

Fig. 3.

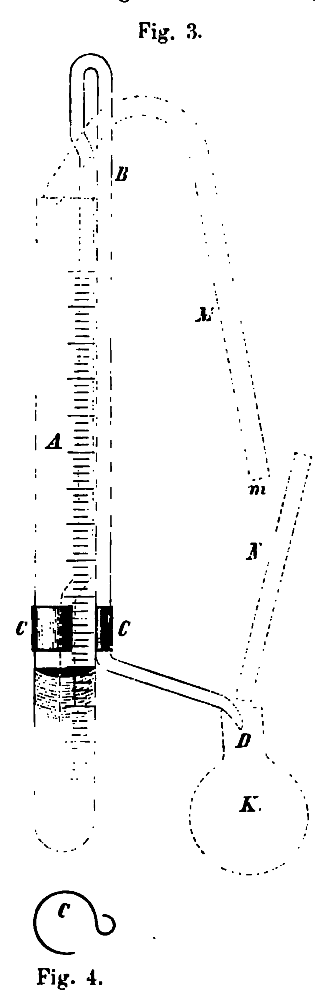


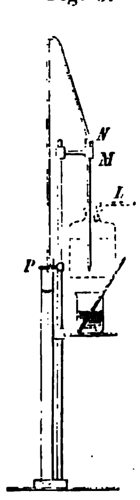
Fig. 4.

Ist der Heber mit Flüssigkeit gefüllt und sein innerer Arm in dieselbe getaucht, so fliesst sie bei D aus und zwar, je nach der Tiefe des Eintauchens, entweder in Form eines Strahles oder in Tropfen, welche sich in Zwischenräumen von einer bis zehn Secunden ablösen. Hebt man den Heber aus der Flüssigkeit, so hört das Abfliessen auf, ohne dass man eine Selbstentleerung des Hebers zu befürchten hat. Dies ist selbst der Fall, wenn eins der Heberenden um 1 *cm* höher liegt als das andere, sogar ist es vortheilhaft, wenn das äussere Ende um einige (höchstens aber 5) Millimeter niedriger liegt, als das innere. Die Füllung des Hebers wird dadurch bewerkstelligt, dass man nach Eintauchen desselben in

die im Cylinder enthaltene Flüssigkeit entweder an das obere offene Ende des Cylinders ein Rohr M setzt, dasselbe sammt dem Heber und Cylinder mit der Hand so umfasst, dass der Cylinder womöglich luftdicht abgeschlossen wird, dann den Mund an das Ende m setzt und hineinbläst. Hierdurch wird auf die Flüssigkeit ein Druck ausgeübt, weswegen sie im Heber aufsteigt und denselben füllt. Oder man setzt an das äussere Ende des Hebers einen Kolben K und ein Rohr N, umfasst dieselben wie oben und bringt durch Saugen an N eine Luftverdünnung in K hervor. Letztere Füllungsweise erfordert einige Vorsicht; doch sind beide sehr leicht und verlangen keine Uebung. Uebrigens kommt das Füllen nur selten vor, sonst könnte man sich durch Anwendung eines eigenen kleinen Apparates diese Arbeit noch erleichtern.

Die Bürette wird in der Weise angewendet, dass man sie in einem Stative entweder an ihrem oberen oder an ihrem unteren Ende befestigt, den Cylinder und Heber mit der zu gebrauchenden Lösung füllt, dann das Glas mit der zu titrirenden Lösung in die rechte Hand nimmt, die linke aber an den Ring C setzt und den Ausfluss durch Auf- und Niederschieben des Hebers nach Belieben regulirt. Sobald das Ende der Reaction herannaht, verlangsamt man den Ausfluss mehr und mehr, so dass zuletzt die Tropfen in Zwischenräumen von 5 bis 10 Secunden fallen. So ist es ganz unmöglich, dass man das Ende der Reaction auch nur um einen Tropfen verpasst. Bei schnellem Herausziehen des Hebers aus der Flüssigkeit kommt es vor, dass bei D ein Tropfen hängen bleibt; um hierdurch das Ablesen des Flüssigkeitsniveaus nicht ungenau zu machen, bringt man das Ende des inneren Armes mit letzterem wieder in Berührung, wobei der Tropfen eingesaugt wird und schiebt den Heber wieder in die Höhe. Bei über 40 *cm* langem Cylinder, also auch Heber, wird die Bürette schon weniger handlich.

Fig. 5.



Bei dem beschriebenen Apparate ist es nöthig, das Glas mit der zu titrirenden Lösung in der Hand zu halten; dies ist weiter kein Uebel, da man so das Umrühren durch Schütteln des Glases selbst ersetzt. Bei der in Fig. 5 dargestellten Anordnung steht das Glas und der Heber ruhig, der Cylinder aber wird mit der Hand auf und ab bewegt. Die Klammer P umfasst ihn ganz lose, erlaubt ihm aber keine

Seitenbewegung. Sein oberes Ende ist durch einen Pfropfen geschlossen, durch dessen centrale Bohrung der Heber lose eingesteckt ist. Letzterer ist aus 5 *mm* dickem Glasrohre gefertigt, seine Enden sind zugespitzt — das äussere auf 1 *mm*, das innere auf 2 *mm* inneren Durchmessers. Der Halter M umfasst ihn ganz lose, der Kautschukcylinder N, welcher auf ersterem liegt, dagegen fest. Dies erlaubt ihm, sich im Halter zu drehen, nimmt ihm aber jede Seitenbewegung. Der Apparat wird in der Weise sehr bequem gefüllt, dass man an das äussere Heberende eine Flasche mit betreffender Lösung bringt, durch die Bohrung des sie verschliessenden Pfropfes den Heber so tief wie möglich hineinsteckt, durch die andere aber vermittelst des Knierohres L hineinbläst. Hierdurch füllt sich der Heber und dann von selbst der Cylinder. Bei jedem nächsten Füllen des letzteren braucht man nur das äussere Heberende in die geöffnete Flasche mit Lösung zu stecken.

Dieser Apparat ist besonders für beständigen und thätigen Gebrauch zu empfehlen. Da er der Quetschhahnbürette in nichts nachsteht, der Einfachheit und Reinlichkeit der Füllung wegen dieselbe sogar übertrifft, so könnte er sie auch sehr gut ersetzen.

Scheidetrichter und Fettbestimmungsapparat.

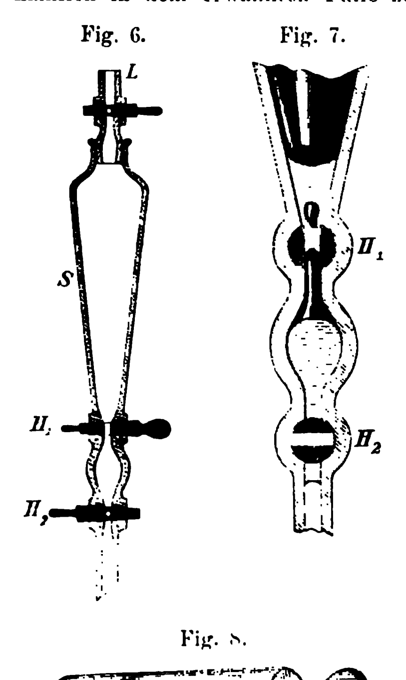
Von

A. Gawalovski.

Um Flüssigkeiten von verschiedenem specifischem Gewichte, welche sich gegenseitig nicht lösen (Oele, Fettsäuren und Wasser, Fuselöl und Wasser etc.), bequem von einander zu scheiden, bediene ich mich statt der allgemein üblichen Scheidetrichter mit einem Glashahn solcher von der durch Fig. 6 u. 7 veranschaulichten Construction. Wie sofort ersichtlich, besteht der wesentliche Unterschied meines Scheidetrichters von dem gewöhnlichen darin, dass ich zwei Glashähne unter einander anbringe, zwischen welchen sich ein kleiner Hohlraum befindet.

Werden zwei chemisch und physikalisch heterogene Flüssigkeiten, z. B. die aus Fettverseifungen abgeschiedenen freien Fettsäuren und das Unterwasser in einem gewöhnlichen Scheidetrichter getrennt, so kommt es häufig vor, dass die Wasser- und Oelzone nicht scharf abgegrenzt ist, sondern die Berührungsschicht beider Flüssigkeiten ein Gemisch von nicht gesonderten

(halb emulgirten) Resten darstellt. Lässt man nun bis zum Hahn ab, so geschieht es leicht, dass in das Bohrloch des Conus einzelne Fettbläschen mitgerissen werden. Das nachträglich über dem Hahne noch weiter angesammelte Wasser drängt bei nachherigem nochmaligem Ablassen diese Bläschen aus dem Hahn in das untergestellte Gefäss und bedingt entweder Oelverlust oder nochmalige Scheidung des Unterwassers. Diesem Uebelstande beuge ich durch meine Construction mit 2 Hähnen, von denen der obere eine besondere Einrichtung besitzt, vor. Man schliesst nämlich in dem erwähnten Falle zunächst den Hahn H_2 und öffnet H_1 (den eigentlichen Scheidehahn). Die unter H_1 gedrungenen Oelbläschen steigen in dem mittlerweile wieder über H_1 angesammelten Wasser auf: man schliesst nun H_1, öffnet H_2 und lässt, H_1 nunmehr vorsichtig öffnend, abermals ab, bis die ganze Oelschicht, frei von allem Wasser, über H_1 steht.



Da nun der Hohlraum zwischen H_1 und H_2, die Bohrung von H_2 und auch ein Theil des Abflussrohres noch mit Wasser gefüllt ist, so öffnet man, während H_1 geschlossen ist, den die zweite Bohrung des Hahnes H_1 schliessenden Stöpsel p*), wodurch eine Verbindung des unterhalb H_1 gelegenen Hohlraumes mit der äusseren Luft hergestellt wird, so dass alle unter H_1 noch befindliche Flüssigkeit zum Abfliessen kommt. Das Oel kann dann rein und wasserfrei abgezapft werden.

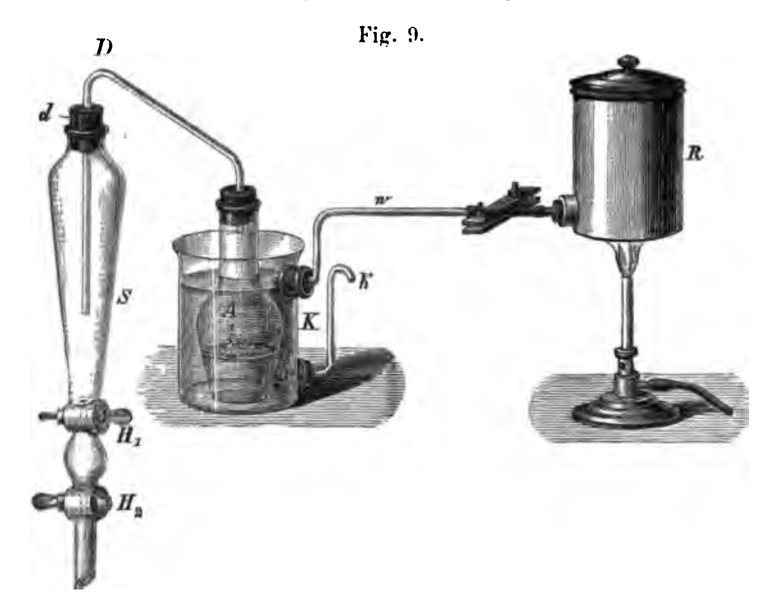
Viele Oele, gewiss aber die meisten freien Fettsäuren hinterlassen dann noch immer in dem Scheidetrichter S Stearopten, starre Fett-Theile, welche man, abgesehen von den haften gebliebenen flüssigen Oelantheilen, bei einer quantitativen Arbeit mit Aether oder Petroläther

*) Die Einrichtung des Hahnes H_1 ist speciell durch Fig. 8 veranschaulicht.

lösen und damit nachwaschen muss. Dies gelingt meist erst mit Aufwand grösserer Aethermengen, ist somit kostspielig und, was noch mehr in's Gewicht fällt, zeitraubend, da der Aether wieder verdampft werden muss, bevor man diese Fettreste behufs der Wägung mit der Hauptmenge vereinigen kann.

Um diese Uebelstände zu beseitigen, wende ich den in Fig. 9 abgebildeten Apparat an. In dem Kolben A befindet sich Aether oder Petroläther. In dem Blechgefäss R wird Wasser gewärmt und zwar. da das erstgenannte Lösungsmittel bei 35—38, das letztgenannte bei 40—60° siedet, in der Regel auf eine Temperatur von 70—80° C.,

Fig. 9.



wiewohl auch eine höhere Temperatur nicht nachtheilig ist.*) Das warme Wasser fliesst durch die Röhre w in beliebig zu regulirender Geschwindigkeit in das Gefäss K und bringt den Aether im Kolben A zum Verdampfen. Das erkaltete Wasser fliesst bei k ab. Der Aetherdampf gelangt durch das Dampfrohr D in S. D wird durch einen ziemlich lose sitzenden Kork d, welcher zweckmässig noch einen feinen

*) Die Temperatur muss sich nach der Natur der Fettsäuren in S richten. Falls Stearinsäure an den Wandungen von S auskrystallisirt ist, wird man gut thun, das Wasser in R bis zum Sieden zu erhitzen.

Längsritz hat, in S befestigt. H_1 und H_2 sind geschlossen. Der heisse Aetherdampf löst die Fettsäuren, condensirt sich mit ihnen und kann nach Bedarf durch die Hähne abgelassen werden. Dieses Ausdämpfen wiederholt man bis der abfliessende condensirte Aether auf Papier keinen Fettfleck mehr hinterlässt. Die Handhabung des Apparates ist einfach, nie versagend und völlig gefahrlos.

Aufbewahrung von Eisenvitriol.

Von

A. Gawalovski.

In die Salzmasse (wenn ein mit Alkohol präcipitirtes Eisenoxydulsulfat vorliegt) oder in die Krystalle des Präparates stecke ich einfach eine dickwandige, mit alkalischer Pyrogallussäurelösung und Glaswolle halb gefüllte Eprouvette derart, dass die Mündung genügend über die Salzmasse hervorragt. Bei gutem Stöpselverschluss hält sich ein derartig geschützter Eisenvitriol 2—3 Jahre, wie ich mich in meinem Laboratorium wiederholt zu überzeugen Gelegenheit hatte.

Ueber Untersuchung von Branntweinen.

Von

Dr. **J. Nessler** und Dr. **M. Barth.**

Die chemische Untersuchung von Branntweinen hat bisher für die richtige Beurtheilung dieser Getränke noch recht wenige Anhaltspunkte geliefert. Zweifellos sind Geschmacks- und Geruchssinn eines Kenners bessere Reagentien, um über die Qualität oder Reinheit eines Branntweins sich zu informiren, als chemische Hülfsmittel, und Aufgabe einer chemischen Untersuchung könnte nur der eventuelle Nachweis gesundheitsschädlicher Substanzen in derartigen Getränken sein. Indess haben Urtheile, welche auf Geschmacks- oder Geruchsprüfung allein basiren, als nicht objectiv genug, vor dem Richter keine besonders belastende Kraft, er verlangt sichtbare oder greifbare Beweise für das abgegebene Urtheil; aus diesem Grunde muss der Chemiker, will er sich nicht für völlig ausser Stande erklären, über Reinheit von Branntweinen ein Gut-

achten abgeben zu können, sich nach chemischen Mitteln umsehen, um zunächst wenigstens gröbliche Verfälschungen verschiedener Branntweinsorten nachzuweisen.

Bei solchen rein empirischen Untersuchungen wird es, wie bei der Weinanalyse, darauf ankommen, durch eine möglichst grosse Anzahl von Untersuchungen notorisch reiner und anerkannt guter Branntweine ein genügendes Vergleichsmaterial in die Hände zu bekommen, welches man im gegebenen Falle als Anhaltspunkt für die Beurtheilung herbeiziehen kann. Je weniger Schwankungen die einzelnen Bestandtheile in den verschiedenen Proben ihrer Menge nach unterworfen sind, desto leichter wird sich aus abnormen Werthen für die betreffenden Bestandtheile in gegebenen Fällen auf eine Fälschung schliessen lassen, — je weiter die Grenzen auseinanderliegen, innerhalb deren die ermittelten Werthe für bestimmte Bestandtheile sich bewegen, desto mehr Spielraum wird der Fälschung gelassen sein, ohne dass sie bewiesen werden kann.

Um aber mit Erfolg Normalwerthe für die Branntweinuntersuchung aufstellen zu können, muss man mit der Herstellungsweise der betreffenden Branntweine genau vertraut sein; man muss wissen, welche Bestandtheile durch bestimmte Veränderungen oder Nachlässigkeiten im Betrieb in ihrer Menge beeinflusst werden können, und auf welche Bestandtheile man demgemäss sein besonderes Augenmerk zu richten hat.

Im badischen Lande und zwar insbesondere im Rench- und Kinzigthale existirt ein blühender landwirthschaftlicher Industriezweig, die Herstellung von Kirsch- und Zwetschenbranntwein. Die betreffenden Früchte (von Kirschen liefert den bouquetreichsten Branntwein die wilde Kirsche) werden zu einer breiigen Fruchtmaische in Gährbottiche eingestampft, der freiwilligen Gährung überlassen und nach längerer Zeit wird die Masse aus geeigneten Destillirblasen entweder über freiem Feuer oder viel seltener mit überhitzten Wasserdämpfen abgebrannt; das Destillat wird dabei gewöhnlich durch kupferne Kühlschlangen geführt.

Wird bei der Destillation über freiem Feuer der Brand so lange fortgesetzt, bis das Destillat den gewöhnlichen Weingeistgehalt solcher Branntweine von etwa 50% besitzt, so brennt oft gegen Ende der Destillation die dicke Maische stellenweise an und gibt nicht nur ein opalisirendes, sondern auch ein Destillat von brenzlichem Geruch und Geschmack; die letzteren Eigenschaften lassen sich mitunter auch durch nochmalige Destillation (sogenannte Läuterung) nicht ganz entfernen.

Manchen Brennern gelingt es zwar, auch wenn sie die directe Destillation von der Fruchtmaische bis zu 50% Weingeist im Destillat treiben, das Anbrennen zu vermeiden und einen vollkommen klaren Branntwein zu erzielen, der dann ganz besonders reich an Fruchtgeruch und -Geschmack ist; meist aber wird entweder das directe Destillat, oder, wenn dieses nicht ganz gut ausfiel und geläutert werden musste, das zweite bis zu einem Weingeistgehalt von 60 Volum-Procent geführt und das Product sodann auf die für die verschiedenen Länder oder Gegenden mundgerechten Stärken von 47—57% mit Wasser verdünnt. Solcher Wasserzusatz kann sicher nicht als Fälschung betrachtet werden.

Aus diesem Grunde und ausserdem deshalb, weil beim Sieden die Fruchtmaische eine in Blasen schäumende Masse bildet, von welcher feinste Theilchen durch den Dampf mechanisch mit übergerissen werden können, ist die Behauptung ungerechtfertigt, die gebrannten Wasser müssten, wenn sie rein sind, als Destillate frei von jedem festen Rückstande sein.

In der That hinterlassen die bei Weitem meisten Fruchtbranntweine beim Eindampfen auf dem Wasserbad einen geringfügigen, aber deutlichen festen Rückstand, welcher in der Hitze verkohlt und Spuren von Kalk enthält.

Wenn aber ein gebranntes Wasser in irgend erheblicher Menge durch Zusatz von Wasser und Weingeist gestreckt worden ist, und das hierzu verwendete Wasser war einigermaassen hart, dann gelangen viel grössere Quantitäten von Kalk in den Branntwein, als durch das blosse Einstellen, und darum ist bei etwas starker Kalkreaction des entgeisteten Branntweins die quantitative Bestimmung des Kalks von grossem Interesse.

In einigen Fällen konnten wir die Menge des dem Kirschwasser zugesetzten Gemisches von Wasser und Weingeist aus dem Aschen- und Kalkgehalt des Branntweins und des dem Fabrikanten am bequemsten zur Verfügung stehenden Brunnenwassers annähernd berechnen, und die ermittelten Zahlen wurden durch Zeugenaussagen direct bestätigt.

Bei der Vergährung der Maischen entstehen stets gewisse, meist geringfügige Mengen von Essigsäure, welche aber erheblicher werden können, wenn die Fruchtmasse nach der Gährung in nicht ganz luftdicht schliessenden Fässern aus irgend einem Grunde noch längere Zeit stehen bleiben muss, ehe sie abgebrannt wird.

Je mehr Essigsäure ein solcher Brei enthält, desto mehr Kupfer kann vom Destillat aus der Kühlschlange gelöst werden, sobald die inneren Wandungen derselben nicht blank metallisch glänzend, sondern von der Luft etwas oxydirt sind. Die Menge des Kupfers im Branntwein wird, unabhängig von der Säure, desto geringer sein, je weniger Zeit hindurch die Destillationsapparate ausser Thätigkeit stehen, weil dann die Innenseiten der Kühlschlangen nur sehr wenig dem oxydirenden Einfluss der Luft ausgesetzt werden, ferner je grössere Quantitäten Branntwein von einer Destillation gewonnen oder von mehreren unmittelbar auf einander folgenden Destillationen vereinigt werden. Deshalb sind grosse Brennereien leichter in der Lage, ein sehr kupferarmes Kirschwasser zu liefern, als kleine, denen dies nur bei der peinlichsten Sauberkeit möglich ist.

Der bei der Gährung entstehende Weingeist laugt, auch wenn die Steine der Kirschen nicht zerstossen werden, in geringem Grade den im Stein enthaltenen Samenkern aus und dadurch gelangen, allerdings unbedeutende, aber deutlich nachweisbare Mengen von Blausäure in die Maische und von da in's Destillat.

In manchen Ländern verlangt man nun vom Kirschwasser einen hervortretenden Geruch und Geschmack nach bitteren Mandeln; aus diesem Grunde, zum Theil aber auch, um für ein Strecken des Branntweins mit Wasser und Weingeist Geruch und Geschmack ausgiebiger zu machen, zerstossen manche Kirschwasserfabrikanten beim Einstampfen mehr oder weniger Steine. In solchen Kirschwassern, die im Uebrigen bei eigentlichen Sachkennern durch den Blausäuregeschmack allein nicht besonders an Ansehen gewinnen, findet man oft das 6—8 fache von dem Blausäuregehalt derjenigen Branntweine, welche ohne Zerstossen der Steine hergestellt sind.

Aus diesen Auseinandersetzungen ergibt sich schon, auf welche Bestandtheile der Chemiker bei der Untersuchung derartiger gebrannter Wasser besonders Rücksicht zu nehmen haben wird. Es sind dies der Weingeist-, Säure-, Kalk- Kupfer- und Blausäuregehalt. Im Folgenden sei nun Einiges über zweckmässige Methoden zur Branntweinuntersuchung nach dieser Richtung hin bemerkt.

Die Bestimmung des Weingeistes geschieht durch Ermittelung des specifischen Gewichts auf einer guten chemischen Wage entweder durch directe Wägung genau gemessener Mengen, oder mit Hülfe des Rumann'schen Apparats, dessen Richtigkeit natürlich controlirt sein

muss. Aus dem specifischen Gewicht ersieht man den Weingeistgehalt in den Hehner'schen Alkoholtafeln.*)

Zur Bestimmung der freien Säure bedient man sich am besten einer etwa $^1/_{30}$ normalen, alkoholischen Kalilauge unter Benutzung von Phenol-Phtaleïn als Indicator.

Der Kalk wird in der entgeisteten Flüssigkeit durch Ausfällung mit oxalsaurem Ammon bestimmt.

Die Ermittelung des Kupfergehaltes geschieht entweder elektrolytisch, oder bequemer mit für den vorliegenden Zweck genügender Genauigkeit colorimetrisch.

Eine Lösung von Ferrocyankalium erzeugt selbst in 10 *cc* einer Flüssigkeit, welche nur 2 *mg* Kupfer im Liter enthält, noch eine schwach röthliche Färbung. Beim Arbeiten mit alkoholischen Flüssigkeiten verwende man zur Reaction nur geringe Mengen einer stark verdünnten frischen Ferrocyankaliumlösung, weil mit grösseren Mengen ein Opalisiren oder Trüben der Flüssigkeit eintritt, welches die colorimetrische Prüfung stört. Zur quantitativen Bestimmung des Kupfers erzeugt man die Reaction in den gleichen Flüssigkeitsmengen mit 2, 5, 7 und mehr Milligramm Kupfergehalt pro Liter und vergleicht die Intensität der Rothfärbungen beim Durchsehen durch gleich grosse Schichten von möglichster Dicke. Geringere Mengen Kupfer als 2 *mg* im Liter sind durch die Bläuung einer dünnen alkoholischen Guajakharzlösung bei Vorhandensein von Spuren von Blausäure noch bis zu weniger als 0,5 *mg* im Liter nachweisbar.

Auch für die quantitative Bestimmung der Blausäure wurde versucht, die ausserordentlich empfindliche Reaction mit Guajakharzlösung und Kupfersalz zu benutzen. Die Reaction wurde von Schönbein**) zuerst und später von Schaer***) studirt.

Die Bläuung der Guajakharzlösung wird durch Ozon hervorgebracht und dieses entsteht im hier vorliegenden Falle beim Zerfall des Kupfercyanids in Cyanür und Cyan, welches letztere unter Wasserzersetzung Blausäure und Ozon bildet. Die Intensität der Bläuung ist in den ersten Momenten nach der Vermischung aller der zur Reaction nöthigen Agentien am stärksten, später wird sie allmählich schwächer und verschwindet zuletzt ganz.

*) Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag, 1880. Preis M. 1.60 Pfg.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **2, 730. — Vergl. auch diese Zeitschrift **8**, 67.

***) A. a. O. **3**, 21. — Vergl. auch diese Zeitschrift **9**, 93.

Soll nun zur quantitativen Bestimmung der Blausäure eine Steigerung der Intensität der Blaufärbung mit wachsendem Blausäuregehalt erzielt werden, so müssen alle übrigen Agentien, also Kupfersalz und Guajakholztinctur, für die Versuche im Ueberschuss geboten werden.

Zu 10 *cc* Kirschwasser setze man 3 Tropfen einer 0,5 procentigen Kupferlösung und 1,5 *cc* frisch bereitete Guajakholztinctur von weingelber Farbe (5 *g* Guajakholz werden mit 100 *cc* 50 procentigen Weingeistes kurze Zeit bis zur weingelben Färbung der Lösung extrahirt). Man schichtet die Guajaklösung vorsichtig über das Kirschwasser, vermischt dann plötzlich durch einmaliges Umkehren des verschlossenen Reagensglases und vergleicht die Intensität der Bläuung rasch mit derjenigen einer frisch bereiteten Versuchsscala. Für die Scala bedient man sich an Stelle des Kirschwassers einer Verdünnung von Kirschlorbeerwasser mit 50 procentigem Weingeist. Den Blausäuregehalt des Kirschlorbeerwassers stellt man titrimetrisch nach der Liebig'schen Methode*) mit Silberlösung fest und wählt die Verdünnungen so, dass die Vergleichsflüssigkeiten im Liter 2 bis 10 und nach Bedarf mehr Milligramm Blausäure enthalten.

Da man nicht viele Versuche auf einmal vornehmen kann, so stellt man bei einer grösseren Anzahl von Untersuchungen die Proben erst nach der annähernd gleichen Intensität der qualitativen Reaction zusammen und macht sich dann für je 4 Proben eine Scala mit 4 Versuchsflüssigkeiten, deren Blausäuregehalt um je 2 *mg* pro Liter auseinander liegt. Man erhält so deutliche Steigerungen in der Färbung mit wachsendem Blausäuregehalt, welche einen zuverlässigen colorimetrischen Vergleich mit den Kirschwasserproben ermöglichen, wenn der zu ermittelnde Gehalt innerhalb der Extreme der 4 Vergleichsflüssigkeiten liegt.

Die Prüfung sowohl auf den Gehalt an Fuselöl, als auch auf die riechenden und schmeckenden, von den Früchten herrührenden Stoffe konnte bei den meisten der unten aufgeführten untersuchten Branntweine nur durch den Geruchssinn geschehen, wobei man versucht hat, die riechenden Stoffe zu concentriren und den Einfluss des Weingeistes auf den Geruch zu beseitigen.

Die verschiedenen hierzu geeigneten Prüfungsmethoden sind folgende:

1) Einige Tropfen Branntwein werden in den flachen Händen energisch verrieben; der Weingeist verdunstet zuerst. Enthält der

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **77**, 102. — Vergl. auch diese Zeitschr. **2**, 173.

Branntwein Fuselöl, so haftet der charakteristische Fuselgeruch lange an den Händen.

2) Etwa 5 *cm* breite und 25 *cm* lange Streifen Filtrirpapier werden mit dem unteren Ende in die zu prüfenden geistigen Flüssigkeiten getaucht, den oberen Theil des Papieres lässt man über das den Branntwein enthaltende Gefäss hinausragen; der Weingeist der in dem Papier hinaufsteigenden Flüssigkeit verdunstet und die riechenden Stoffe werden concentrirt.

3) Etwa 10 *g* geschmolzenes und gekörntes Chlorcalcium übergiesst man in einem Becherglas mit einer kleinen Menge Branntwein und hält das Gefäss mit einer Glasplatte bedeckt; nach kurzer Zeit kann man den specifischen Geruch der zu prüfenden Flüssigkeit sehr gut erkennen, weil der Weingeist durch das Chlorcalcium gebunden wird.

4) Die Branntweine werden bei etwa 60° C. so lange eingedampft, bis der Weingeist verflüchtigt ist; die Verdunstungsrückstände zeigen dann sehr deutlich den Fuselgeruch, wenn ein Versetzen mit fuselhaltigem Branntwein stattgefunden hatte, oder den charakteristischen Geruch der verwendeten Früchte.

Es kommt nicht selten vor, dass man beim Oeffnen einer Flasche mit gebranntem Wasser und beim Eindampfen des letzteren einen sehr unangenehmen Geruch bemerkt, während beim Kosten des Branntweins schlechte Eigenschaften nicht oder kaum erkannt werden können. Solcher Branntwein ist nicht brauchbar, aber als gefälscht kann man ihn nicht bezeichnen. Der schlechte Geruch rührt offenbar von faulenden Stoffen her, welche den Früchten beigemischt waren, oder in diesen vor dem Abbrennen entstanden sind. Wenn z. B. die Fässer nicht ganz dicht sind, so geht während und nach der Gährung ein Theil der Flüssigkeit verloren und der obere Theil geht in Fäulniss über.

Zur Prüfung des Weingeistes auf Fuselöl hat Jorissen*) eine chemische Methode angegeben, welche darin besteht, 10 *cc* Weingeist mit ein paar Tropfen Salzsäure und etwa 1 *cc* farblosem Anilinöl zu versetzen; bei Fuselgehalt des Weingeistes entsteht eine mehr oder weniger tief rosa-rothe Färbung.

K. Förster**) hat nun nachgewiesen, dass diese Reaction nicht dem Amylalkohol, sondern dem Furfurol, einem Nebenproducte der Gährung, zukommt. Jorissen***) stimmt darin schliesslich Förster

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 2439. — Diese Zeitschrift **20**, 584.

) A. a. O. **15, 230. ***) A. a. O. **15**, 574.

bei, meint aber, dass man seine Reaction auf Fuselöl (dies sei ein Collectivbegriff für riechende, schwer flüchtige Nebenproducte weingeistiger Gährungen) sehr wohl zur Prüfung von Spiritusproben auf die Gründlichkeit ihrer Rectification benutzen könne.

Wir haben gefunden, dass verschiedene Amylalkohole die Reaction in ganz verschiedenem Grade zeigen und würden auf dieselbe für den vorliegenden Zweck gar nicht zurückgekommen sein, wenn nicht kürzlich ein chemischer Sachverständiger diese Jorissen'sche Reaction geradezu zur colorimetrischen quantitativen Bestimmuug des Amylalkohols benutzt hätte und auf dieselbe hin direct in Kirsch-, Himbeer-, Zwetschen- und anderen Branntweinen Zusatz von fuseligem Spiritus constatirte, weil er mit Hülfe dieser Reaction bis zu 1 % Amylalkohol darin vorfand.

Dies veranlasste uns, die Jorissen'sche Probe mit etwa 60 uns zur Verfügung stehenden gebrannten Wassern, die wir von Branntwein-Ausstellungen aus renommirten Gegenden besitzen, vorzunehmen; alle Branntweine zeigten die Reaction sehr stark, und wenn dieselbe einen Schluss auf die Menge des vorhandenen Amylalkohols gestattete, so müssten Kirschwasser, welchen bei den betreffenden Ausstellungen von Sachkennern ihres reinen schönen Fruchtgeschmackes wegen Preise zuerkannt worden sind, nach den Ergebnissen der colorimetrischen Vergleichsprüfung nicht weniger als 3 % Amylalkohol enthalten. Es lässt sich nach unseren Beobachtungen sogar als wahrscheinlich hinstellen, dass Kirschwasser, welche die Jorissen'sche Reaction nicht oder nur in sehr geringem Grade zeigen, in nicht unerheblichem Maasse mit Wasser und rectificirtem Weingeist versetzt sind.

Neuerdings hat Marquardt*) eine Methode zur Bestimmung des Amylalkohols angegeben, welche auf der Ueberführung desselben in Baldriansäure resp. deren Barytsalz beruht.

Einige gute Fruchtwasser wurden in der von Marquardt angegebenen Weise behandelt; doch konnte in der oxydirten Flüssigkeit keine Baldriansäure nachgewiesen werden.

Mit den Branntweinen, welche die Ausstellungen von Oberkirch im Jahre 1880, von Kappel-Rodeck und von Oberkirch im Jahre 1882 uns als Untersuchungsmaterial lieferten, wurden theils nur Bestimmungen des Kupfers und qualitative Prüfungen auf Blausäure vorgenommen, theils

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 1370 u. 1661. — Vergl. dieses Heft Abtheilung IV 1 des Berichtes.

wurden sie einer vollständigen Untersuchung nach den oben angeführten Gesichtspunkten unterzogen.

Von 69 im Jahre 1880 in Oberkirch ausgestellten Branntweinen, darunter 29 Kirschwasser, welche sämmtlich Spuren von Blausäure enthielten, wurde folgender Kupfergehalt festgestellt:

	Kein Cu	Spuren Cu	Im Liter Milligramm Cu		
			unter 2	2 bis 4	5 bis 8
Kirschwasser	4	4	9	9	3
Zwetschenwasser	—	2	2	—	—
Heidelbeerwasser . . .	5	3	3	—	—
Brombeerwasser	1	4	2	—	—
Himbeerwasser	1	-	3	—	—
Wachholdergeist	3	—	1	—	—
Hefenbranntwein . . .	—	3	1	—	1
Tresterbranntwein . . .	1	1	1	—	—
Apfeltresterbranntwein .	—	—	1	—	—
Branntwein v. Bierabgang	1	—	—	—	—

Der analytische Befund der Kirschwasserproben von den Ausstellungen in Kappel-Rodeck (Schwarzwald) und Oberkirch im Jahre 1882 ist in den folgenden Tabellen zusammengestellt; die Proben sind neben laufenden Ordnungszahlen mit den Nummern bezeichnet, welche sie auf den Ausstellungen trugen.

Ausstellung von Kappel-Rodeck.

	No. der Ausstellung	Weingeist Vol. %	Freie Säure*) Gramm im Liter	Blausäure Milligramm im Liter	Kalk Milligramm im Liter	Kupfer Milligramm im Liter
1.	2a	51	0,4	6	10	unter 2
2.	2b	53	0,4	6	1	unter 2
3.	5	55,4	0,4	7	2	6
4.	6	57,4	0,6	4	1	2
5.	7	50	0,9	3	8	5
6.	11	52,3	0,5	3	7	unter 2
7.	18	52	0,6	3	10	2
8.	19	53	0,6	5	8	2
9.	23	52	0,6	5	8	unter 2
10.	24	54,3	1,0	3	1	6
11.	25	55,6	0,4	3	3	6
12.	26	49	0,4	4	1	unter 2
13.	27	51,6	0,5	4	3	2
14.	28	50,6	1,8	4	2	unter 2

*) als Essigsäure berechnet.

Ausstellung von Oberkirch.

	No. der Ausstellung	Weingeist Vol. %	Freie Säure*) Gramm im Liter	Blausäure Milligramm im Liter	Kalk Milligramm im Liter	Kupfer Milligramm im Liter
15.	4	49,8	0,6	10	4	3
16.	11	55,8	0,3	8	3	2
17.	12	48,3	0,5	5	2	5
18.	17	53,1	0,4	6	2	7
19.	20	52,6	0,5	10	2	unter 2
20.	22	52,3	0,4	15	3	Spur
21.	23	51,2	0,5	12	2	minim. Spur
22.	24	52,1	0,5	12	4	3
23.	25	53,5	0,8	10	4	8
24.	28	47,2	0,8	2	3	9
25.	33	55,1	0,4	8	Spur	0
26.	34	49,5	0,6	10	Spur	6
27.	48	53,4	0,4	10	Spur	3
28.	53	51,7	0,4	10	Spur	5
29.	58	50,8	0,3	10	1	6
30.	61	53,6	0,3	12	3	5
31.	63	50,8	0,8	15	1	2
32.	68	53,1	0,4	17	Spur	7
33.	73	53,1	0,3	10	1	6
34.	76	50,3	0,3	10	3	2
35.	80	54,3	0,7	15	2	7
36.	84	52,9	0,6	15	1	unter 2
37.	89	54,2	0,7	8	Spur	5
38.	90	55,2	0,7	12	Spur	2
39.	92	52,4	0,5	10	Spur	6
40.	95	50,3	0,5	10	Spur	6
41.	99	54	1,1	12	3	5

Danach schwankte in den untersuchten Proben der Weingeistgehalt zwischen 47 und 57 Volumprocent, die Säure zwischen 0,3 und 1,1 ‰, Blausäure zwischen 3 und 17 *mg* im Liter, der Kalkgehalt geht von Spuren bis zu 10 *mg* im Liter und der Kupfergehalt von 0 bis 9 *mg* im Liter.

Unter den Proben sind die Nummern 73, 61, 63, 76, 4, 33, 90, 25, in der aufgezählten Reihenfolge nach Qualität geordnet, von der Prüfungs-Commission preisgekrönt worden.

*) als Essigsäure berechnet.

Von Privaten sind uns noch derartige Branntweine zugegangen, welche bis zu 1.9 $^0/_{00}$ freie Säure und 18 *mg* Kupfer im Liter zeigten. Solche Erzeugnisse haben nach der Vergährung als Maische lange stehen müssen, ehe sie abgebrannt werden konnten; es ist Essigbildung in der Masse eingetreten und in Folge des hohen Säuregehalts hat das Destillat beim Passiren der etwas oxydirten Innenwandungen der Kühlschlange ungewöhnlich viel Kupfer gelöst. Derartiger Branntwein kann nicht als gut bezeichnet werden, er ist nachlässig hergestellt worden, aber gesundheitsschädlich wird man ihn bei den geringen Quantitäten, in denen die gebrannten Wasser durchschnittlich genossen werden, nicht nennen können.

Zur Bestimmung des Endpunktes bei Zuckerbestimmungen nach Fehling in sehr verdünnten Lösungen.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Dr. J. Moritz.

Es ist bekanntlich bei Anwendung sehr verdünnter Zuckerlösungen oft nicht leicht den Punkt zu bestimmen, bei welchem die Reduction des Kupferoxyds gerade vollendet ist. Sehr erschwert wird diese Bestimmung aber noch bei vielen Weinen durch die Bildung missfarbiger, sich gar nicht oder nur schwer absetzender Niederschläge. Durch ein sehr einfaches Verfahren, welches ich seit einiger Zeit anwende, kann man jedoch in solchen Fällen mit grosser Sicherheit das Ende der Reaction bestimmen. — Man braucht nur ein oder zwei Tropfen der Flüssigkeit durch ein kleines Filter auf eine weisse Porzellanplatte zu bringen und auf bekannte Weise mit Essigsäure und Ferrocyankaliumlösung auf Kupfer zu prüfen. Es bildet sich bei der geringsten Spur noch unzersetzten Kupferoxydsalzes ein rothbrauner Anflug von Ferrocyankupfer, der auf der weissen Unterlage deutlich hervortritt.

Die Empfindlichkeit der Reaction möge folgendes Beispiel veranschaulichen. 50 *cc* eines Weines verdünnte man mit Wasser auf 200 *cc*, dann wurde unter Anwendung von 10 *cc* Fehling'scher Lösung die Titrirung in üblicher Weise vorgenommen. Die Bestimmung des Endpunktes geschah in der oben angeführten Weise. Es wurden verbraucht 73 *cc* der Weinmischung, was einem Zuckergehalt von 0,27 %

entspricht. — 100 *cc* desselben Weines wurden mit Wasser auf 200 *cc* gebracht. Die Titrirung wurde unter Anwendung von 5 *cc* Fehling'scher Lösung ausgeführt und der Endpunkt wie oben bestimmt. Es wurden verbraucht 20,6 *cc* Weinmischung, entsprechend einem Zuckergehalt von 0,24 %. Ohne Anwendung der oben angeführten Reaction wäre die Zuckerbestimmung in diesen beiden Fällen kaum ausführbar gewesen, da die Flüssigkeiten lange bevor sämmtliches Kupferoxydsalz zersetzt war, eine stark gelbgrüne Farbe angenommen hatten, welche bis zum Ende blieb. Bemerkt sei noch, dass die Weinmischungen selbstverständlich unter Anwendung von Bleiessig hergestellt waren.

Geisenheim im August 1882.

Beeinträchtigung der Rhodan-Eisenreaction durch Salze der alkalischen Erden.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Hermann Werner.

In der Absicht, die von der Reinigung von etwa 200 Kilogr. Kali chloricum zurückgebliebenen Mutterlaugen noch für die Feuerwerkerei nutzbar zu machen, liess ich dieselben im Porzellankessel bis fast zur Trockne abdampfen und brachte den noch feuchten Rückstand auf Horden in den Trockenofen, um ihn zu trocknen. Derselbe hatte die hellgelbe Farbe der Uransalze. Das Trocknen gelang nicht, jedenfalls des sehr grossen Gehaltes an Chlorcalcium wegen. Die feuchte Masse wurde nach einigen Tagen von den Horden wieder heruntergenommen, in einen Topf gethan und einer Untersuchung unterworfen, um festzustellen, was die Ursache der gelben Färbung sei.

In der Hauptsache bestand der Rückstand neben chlorsaurem Kali aus Chlorkalium, Chlorcalcium und Spuren von Eisen. Letzteres wurde mit Salpetersäure oxydirt und die Flüssigkeit so lange erhitzt, bis alles Chlor verjagt war. Nach dem Erkalten derselben bekam ich zu meiner Verwunderung wohl mit Ferrocyankalium, nicht aber mit Rhodankalium eine Reaction. Die nun angestellten Versuche lehrten mich, dass die Chlorverbindungen der alkalischen Erden die Rhodanreaction auf Eisen

schwächen, ja sogar unter Umständen — viel Chlorcalcium und wenig Rhodankalium — verhindern können. Die Versuche stellte ich folgendermaassen an: Zunächst wurde dazu eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung gemacht. Von dieser wurden 5 *cc* in ein Reagensglas gegeben und dazu 5 *cc* Wasser, in ein anderes Reagensglas — um mit genau denselben Mengen zu arbeiten — 5 *cc* Eisenflüssigkeit und dazu 5 *cc* Chlorcalciumlösung (1 : 5) gesetzt. Nun fügte ich zu jeder Flüssigkeit 2 Tropfen Rhodankaliumlösung. In der ersten Flüssigkeit entstand selbstredend eine tief blutrothe Färbung, in der chlorcalciumhaltigen nicht — diese blieb vollkommen farblos, ein Zusatz von Salz- oder Salpetersäure veranlasste eine schwache Rothfärbung. Wurde zu dieser Mischung vor dem Zusatz von Rhodankalium die Säure zugefügt, so erschien auch hier eine schwach rothe Farbe. Ich musste also annehmen, dass in dem ursprünglichen Salz die Rhodanreaction wegen des vorhandenen Chlorcalciums nicht erfolgt ist. Unter denselben Vorsichtsmaassregeln versuchte ich Chlorstrontium und Chlorbaryum und fand, dass ersteres sich genau wie Chlorcalcium verhielt, bei Chlorbaryum sich aber ein ganz schwacher Stich in's Röthliche zeigte. Wurde bei allen dreien der Zusatz von Rhodankalium vermehrt, so blieb die Chlorcalcium enthaltende Flüssigkeit farblos, die Chlorstrontium enthaltende färbte sich blassroth und die Chlorbaryum enthaltende dunkler; durch Zusatz einer Säure wurde bei letzteren beiden die Farbe dunkler. Hierauf wurden Versuche mit Chlormagnesim, Chlornatrium und Chlorkalium unter Beibehaltung der oben angegebenen Mengen (5 *cc* + 5 *cc* + 2 Tropf.) angestellt. Auch hier war die Farbe in den die Chlorverbindungen enthaltenden Flüssigkeiten heller, als in der reinen Eisenchloridlösung; am hellsten bei Chlormagnesium, jedoch dunkler als bei Baryt; am dunkelsten bei Chlorkalium.

Hierauf wurden die salpetersauren Salze der alkalischen Erden unter Anwendung derselben Mengen geprüft; dabei zeigten sich dieselben Erscheinungen, wie bei den Chlorverbindungen, nur in etwas geringerem Maasse.

Breslau, den 17. August 1882.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Analysen von reinen Naturweinen.

Von

R. Fresenius und E. Borgmann.

Die chemische Beurtheilung von Weinen kann, wie bekannt, in weitaus den meisten Fällen nur vorgenommen werden durch Vergleichung der bei der Analyse gewonnenen Resultate mit solchen, die notorisch reine Weine liefern.

Da aber die Weine der verschiedenen Jahrgänge, Lagen und Traubensorten, wie auch die der verschiedenen Länder, in ihrer Zusammensetzung von einander abweichen, so ist es nothwendig, durch Untersuchungen von möglichst vielen Naturweinen der verschiedenen Jahrgänge u. s. w. Vergleichungsmaterial zu schaffen. Wir hatten nun Gelegenheit, im Laufe mehrerer Jahre eine grössere Anzahl verschiedenartiger notorisch reiner, flaschenreifer Naturweine zu analysiren und halten es für entsprechend, durch Veröffentlichung der Resultate das bereits vorhandene Material zu vermehren.

In Betreff der Art der Untersuchung bemerken wir, dass folgende Methoden angewandt wurden.

1) Alkohol. Die Destillationsmethode und Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichtes des Destillates. Letztere Bestimmung wurde vermittelst eines Pyknometers von circa 30 *cc* Inhalt mit langem Hals ohne Stöpselverschluss vorgenommen.

2) Extract.

a) Bei den älteren Analysen wurden 10 *cc* Wein im Porzellanschiffchen über Quarzsand auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand in einem Wassertrockenkasten im getrockneten Leuchtgasstrom 2—3 Stunden getrocknet.

b) Jetzt verdampfen wir 50 *cc* Wein in einer flachen Platinschale und trocknen während 2—3 Stunden in einem Wasserbadtrockenkasten.

Dass sich durch die letztere Extractbestimmungsmethode der glycerinhaltige Extract mit genügender Genauigkeit bestimmen lässt, mögen folgende Versuchsreihen beweisen.

Es wurde eine Lösung bereitet, welche im Liter 10 procentigen Alkohols enthielt:

Weinstein	2,3392 *g*
Weinsäure	1,8732 «
Aepfelsäure	2,0819 «
Bernsteinsäure	0,5794 «
Zucker	1,3313 «
Glycerin	8,2893 «
Dextrin	8,2715 «
	24,7658 *g* in 1000 *cc*

Von dieser Lösung wurden je 50 *cc* wie unter b) angegeben behandelt. Die Versuche ergaben auf 100 *cc* berechnet statt 2,4766 *g*

	nach 2stündigem Trocknen	nach 3stündigem Trocknen
1.	2,4616 *g*	2,4244 *g*
2.	2,4610 «	2,4240 «
3.	2,4606 «	2,4130 «

Von der Hauptlösung wurden 150 *cc* auf 250 *cc* mit Wasser aufgefüllt, so dass die so erhaltene Lösung jetzt 1,4859 *g* Extract enthalten musste.

Die vergleichenden Extractbestimmungen ergaben:

	nach 2stündigem Trocknen	nach 3stündigem Trocknen
1.	1,468 *g*	1,438 *g*
2.	1,466 «	1,452 «
3.	1,464 «	1,463 «

Die Fehlergrenzen bei einer richtig ausgeführten Extractbestimmung sind demnach keineswegs so gross (0,2 %) wie sie Dr. Weigert*) in seiner Veröffentlichung »Der Extractgehalt der Weine u. s. w.« annimmt. Die absolute Fehlergrenze beträgt nach unseren Untersuchungen im Mittel bei 2stündigem Trocknen nur 0,015 % resp. 0,020 % und die Differenzen zwischen den einzelnen Bestimmungen derselben Lösung betragen nur 0,001 % resp. 0,004 %.

Das Abdampfen von nur 10 *cc* Wein im Porzellanschiffchen (Methode a) wurde verlassen, obgleich die mit derselben gewonnenen Resultate nahezu mit denjenigen der zweiten Methode übereinstimmen, da letztere in ihrer Ausführung bequemer ist, den Vortheil bietet, dass sich die Eigenschaften des Extractes besser beurtheilen lassen und man durch Veraschen des Extractes in einer und derselben Menge Wein auch den Gehalt an Mineralstoffen findet.

*) Weinlaube **14**, 159.

3) Freie Säure. Dieselbe wurde mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge titrirt und auf Weinsäure berechnet.

4) Glycerin. Methode von Neubauer und Borgmann.*)

5) Schwefelsäure wurde direct im Wein, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum gefällt.

6) Die Polarisationen sind alle in 220 *mm* langem Rohr des grossen Wild'schen Polaristrobometers ausgeführt.

7) Die Bestimmung der einzelnen anorganischen Bestandtheile geschah nach den in Fresenius quantitativer Analyse angegebenen Methoden.

I. Weine aus dem königl. bayrischen Hofkeller in Würzburg.

Lfd. No.	Bezeichnung und Jahrgang	Trauben-sorte	100 cc enthalten Gramme							Polarisation
			Alkohol	Extract	Mineralstoffe.	Freie Säure	Glycerin	Schwefelsäure	Phosphorsäure	
	a) Rothweine.									
1	1875er Leisten	—	9,51	3,30	0,35	0,62	1,23	0,082	0,065	± 0
2	1878er Leisten	—	9,49	2,70	0,29	0,54	1,16	0,070	0,065	± 0
	b) Weissweine.									
3	1874er Stein	Riesling	9,10	2,40	0,17	0,73	1,03	0,069	0,047	± 0
4	1875er Leisten	Riesling	9,70	2,16	0,20	0,64	1,12	0,061	0,033	± 0
5	1876er Stein	Riesling	9,00	2,22	0,19	0,68	0,92	0,049	0,041	± 0
6	1876er Leisten	Riesling	10,15	2,41	0,20	0,80	0,86	0,029	0,051	± 0
7	1878er Pfülben	gemischt	8,90	2,27	0,20	0,54	1,20	0,040	0,036	± 0
8	1878er Pfülben	Riesling	9,85	2,74	0,18	0,74	1,26	0,027	0,036	± 0
9	1878er Stein	Riesling	9,91	2,78	0,18	0,71	1,34	0,031	0,033	± 0

*) Diese Zeitschrift **17**, 442.

II. Weissweine von H. W. Schlamp in Nierstein a/Rh.

Lfd. No.	Jahrgang	Lage	Traubensorte	100 cc enthalten Gramme: Alkohol	Extract	Mineralstoffe	Freie Säure	Glycerin	Polarisation: direct	Nach dem Concentriren von 250 auf 50 cc	Alkoholfällung	Aetherfällung
0	1875er	Pettenthal	1/4 Riesling, 3/4 Oesterr.	9,06	1,86	0,26	0,51	1,02	+0,14°	+ 0,7°	+ 0,7°	± 0
1	1875er	Rehbach	1/4 Riesling, 3/4 Oesterr.	9,35	2,25	0,28	0,80	1,08	+ 0,22°	+ 1,1°	+ 1,3°	± 0
2	1876er	Hipping	Auslese Riesling faule Beeren	9,66	2,67	0,19	0,71	1,25	+ 0,2°	+ 1,0°	+ 1,4°	± 0
3	1877er	Rehbach Mundelpfad	Oesterreich.	9,42	2,35	0,21	0,64	1,19	+0,1°	+ 0,5°	+ 0,7°	— 0,5°
4	1876er	Rehbach Mundelpfad	Oesterreich.	9,25	2,20	0,17	0,58	1,28	+0,1°	+ 0,5°	+ 0,6°	— 0,3°

III. Weissweine von Sebastian Balbach jun. in Nierstein a/Rh.

Lfd. No.	Jahrgang	Lage	Traubensorte	100 cc enthalten Gramme: Alkohol	Extract	Mineralstoffe	Freie Säure	Glycerin	Kalk	Magnesia	Kali	Phosphorsäure	Polarisation
5	1876er	Pettenthal	—	9,34	2,12	0,18	0,57	0,93	0,0090	0,0180	0,0795	0,0256	± 0
6	1876er	Orbel	Riesling	10,11	2,45	0,16	0,66	0,91	0,0081	0,0204	0,0720	0,0359	± 0
7	1877er	Hipping	—	8,50	—	—	—	0,80	—	—	—	—	—
8	1877er	Auflanger	—	8,45	—	—	—	0,93	—	—	—	—	—
9	1878er	Rehbach	—	8,46	2,22	0,28	0,54	0,69	0,0096	0,0189	0,0878	0,0456	± 0
0	1878er	Heiligenbaum	—	8,65	2,35	0,28	0,54	0,88	0,0104	0,0191	0,0578	0,0479	± 0
1	1878er	Orbel	Auslese	9,64	2,23	0,23	0,55	0,72	0,0098	0,0177	0,0903	0,0391	± 0
2	1878er	Auflanger	Auslese	8,63	2,49	0,24	0,65	0,90	0,0130	0,0211	0,0607	0,0387	± 0

IV. Liebfrauenmilch von Mannheimer und Dosenheim in Worms a/Rh.

Lfd. No.	Jahrgang	100 cc enthalten Gramme							Polarisation
		Alkohol	Extract	Mineralstoffe	Freie Säure	Glycerin	Schwefelsäure	Phosphorsäure	
23	1874er	10,39	2,04	0,20	0,48	0,93	0.050	0.043	± 0
24	1875er	9,42	3,00	0,30	0,63	1,11	0.045	0.048	± 0

V. Bordeaux-Weine von Henry Faber & Cie. in Bordeaux.

Lfd. No.	Jahrgang	Lage	100 cc enthalten Gramme										Polarisation
			Alkohol	Extract	Mineralstoffe	Freie Säure	Glycerin	Schwefelsäure	Phosphorsäure	Kali	Kalk	Magnesia	
			a) Weissweine.										
25	1869er	Château Sércilhan 1er Graves	9.05	2,47	0,24	0,71	0,88	0.019	0.046	0.118	0,010	0.015	+ (
26	1878er	Château Rigailhon 1er Graves	9,84	2,62	0.28	0,54	1,00	0.015	0,023	0,105	0,007	0,013	± (
			b) Rothweine										
27	1870er	Château d'Avensan tirage du château	9,32	2,67	0,27	0,55	0,99	0,027	0,025	0.125	0,013	0,017	— 0,:
28	1871er	Château Lafite tirage du château	8,58	2,17	0,24	0,58	0,88	0,021	0,037	0.122	0,006	0,013	± (
29	1874er	Haut Canon St. Emilion	8,36	2,45	0,21	0,48	0,81	0,006	0,024	0,078	0.010	0,012	— 0,:
30	1875er	Château Leonville tirage du château	7,99	2,46	0,27	0,53	0,75	0,009	0,023	0,110	0.007	0,013	— 0,:

VI. Mosel-Weine von Bürgermeister Liedel und Pfarrer Theveny in Winningen a/Mosel.

Lfd. No.	Jahrgang	Lage	100 cc enthalten Gramme									Polarisation
			Alkohol	Extract	Mineralstoffe	Freie Säure	Glycerin	Schwefelsäure	Phosphorsäure	Kalk	Kali	
31	1876er	Winninger Berg	8,22	1,99	0,15	0,64	0,66	0,006	0,039	0,021	0,078	+ 0,3°
32	1877er	dto.	7,04	2,11	0,17	0,79	0,65	0,009	0,048	0,013	0,056	+ 0,3°
33	1878er	dto.	8,72	2,44	0,20	0,95	0,85	0,013	0,056	0,014	0,064	± 0
34	1878er	dto.	8,48	2,09	0,17	0,83	0,82	0,018	0,042	0,008	0,062	± 0
35	1878er	dto. (Riesling)	7,92	1,92	0,19	0,77	0,66	0,016	—	0,009	0,079	± 0

VII. Aus Mosten selbsterzeugte Weine.

Lfd. No.	Jahrgang	Lage	100 cc enthalten Gramme					Polarisation
			Alkohol	Extract	Mineralstoffe	Freie Säure	Glycerin	
36	1877	Rheinhessen	6,42	2,55	0,25	1,01	0,69	± 0
37	1877	dto.	6,74	2,28	0,20	0,81	0,67	± 0
38	1878	dto.	6,55	2,15	0,16	0,82	0,64	+ 0,1°

VIII. Selbstdargestellte Obstweine.

Lfd. No.	Jahrgang		100 cc enthalten Gramme													Polarisation
			Alkohol	Extract	Mineralstoffe	Freie Säure als Aepfelsäure	Essigsäure	Glycerin	Schwefelsäure	Phosphorsäure	Kali	Kalk	Magnesia	Zucker		
39	1881	Aepfelwein	5,44	2,38	0,27	1,34	0,096	0,39	0,004	0,008	0,155	0,011	0,009	—		+ 0,1°
40	1881	Birnenwein	3,65	3,48	0,22	0,93	0,140	0,37	0,006	0,019	0,122	0,010	0,009	0,140		+ 0,3°

Wenn sich auch bei einer verhältnissmässig so geringen Zahl von Naturweinen Gesetzmässigkeiten in Betreff der Grenzwerthe der einzelnen Bestandtheile und des Verhältnisses derselben zu einander nicht aufstellen lassen, so ist es doch von Interesse, daraufhin die vorstehenden Analysen zu prüfen und mit den in der Literatur vorhandenen Angaben zu vergleichen.

A. Grenz- und Mittelwerthe der untersuchten Traubenweine im Allgemeinen.

100 *cc* enthalten Gramme

	Maxima	Minima	Mittel
Alkohol	10,39	6,42	8,98
Extract	3,30	1,86	2,47
Freie Säure	1,01	0,48	0,65
Mineralstoffe	0,35	0,15	0,23
Glycerin	1,34	0,60	0,96
Schwefelsäure	0,082	0,006	0,035
Phosphorsäure	0,065	0,023	0,042
Kalk	0,021	0,006	0,010
Kali	0,125	0,056	0,091
Magnesia	0,021	0,012	0,016

B. Grenz- und Mittelwerthe der einzelnen Traubenwein-Gruppen.

100 *cc* enthalten Gramme

		Rothe Franken-weine I a.	Weisse Franken-weine I b.	Rhein-hessische Weine II. III. IV. VII.	Weisse fran-zösische Weine V a.	Rothe fran-zösische Weine V b.	Mosel-Weine VI.
Alkohol	Maximum	9,51	10,15	10,39	9,84	9,32	8,72
	Minimum	9,49	8,90	6,42	9,05	7,99	7,04
	Mittel	9,50	9,52	8,77	9,44	8,56	8,08
Extract	Maximum	3,30	2,78	3,00	2,62	2,67	2,44
	Minimum	2,70	2,16	1,86	2,47	2,17	1,92
	Mittel	3,00	2,43	2,32	2,54	2,44	2,11
Mineralstoffe	Maximum	0,35	0,20	0,30	0,28	0,27	0,20
	Minimum	0,29	0,17	0,16	0,24	0,21	0,15
	Mittel	0,32	0,19	0,22	0,26	0,25	0,18
Freie Säure	Maximum	0,62	0,80	1,01	0,71	0,58	0,95
	Minimum	0,54	0,54	0,48	0,54	0,48	0,64
	Mittel	0,58	0,69	0,66	0,62	0,54	0,79
Glycerin	Maximum	1,23	1,34	1,28	1,00	0,99	0,85
	Minimum	1,16	0,86	0,64	0,88	0,75	0,66
	Mittel	1,19	1,10	0,92	0,94	0,86	0,73

		Rothe Franken-weine 1 a.	Weisse Franken-weine 1 b.	Rhein-hessische Weine II. III. IV. VII.	Weisse fran-zösische Weine V a.	Rothe fran-zösische Weine V b.	Mosel-Weine VI.
Schwefel-säure	Maximum	0,082	0,069	0,050	0,019	0,027	0,018
	Minimum	0,070	0,027	0,045	0,015	0,006	0,006
	Mittel	0,076	0,044	0,047	0,017	0,013	0,012
Phosphor-säure	Maximum	0,065	0,051	0,048	0,046	0,037	0,056
	Minimum	0,065	0,033	0,026	0,023	0,023	0,039
	Mittel	0,065	0,039	0,040	0,034	0,027	0,047
Kalk	Maximum	—	—	0,013	0,010	0,013	0,021
	Minimum	—	—	0,008	0,007	0,006	0,008
	Mittel	—	—	0,010	0,008	0,009	0,013
Kali	Maximum	—	—	0,090	0,118	0,125	0,079
	Minimum	—	—	0,058	0,105	0,078	0,056
	Mittel	—	—	0,075	0,111	0,109	0,068
Magnesia	Maximum	—	—	0,021	0,015	0,017	—
	Minimum	—	—	0,017	0,013	0,012	—
	Mittel	—	—	0,019	0,014	0,014	—

Vergleicht man die von uns gefundenen Grenzwerthe mit denen, welche sich in neueren Originalarbeiten finden, so stimmen mit den Literaturangaben im Wesentlichen die von uns gefundenen Zahlen für:

Alkohol, freie Säure und Magnesia

überein.

Die anderen Zahlen erfordern eine kurze Besprechung.

1) Extract. Während der von uns gefundene obere Grenzwerth von den Literaturangaben nicht abweicht, liegt das von uns gefundene Minimum 1,86 *g* in 100 *cc* (Rheinhessischer Wein) höher als das von Nessler und Barth*) bei einem Württemberger 1876er gefundene Minimum 1,62 *g* oder das von H. Wachter**) in Markgräfler Weinen gefundene Minimum von 1,65 *g*. Die Minima, welche C. Weigelt***) in Elsässer Weinen (1,43 *g*) und E. List und Hampel†) in Franken-

*) Diese Zeitschrift **21**, 202.

**) Der Weinbau 1882 No. 23 S. 92.

***) Veröffentlichung. d. kaiserl. deutschen Gesundheitsamtes 1878 II No. 48. Beilage.

†) Correspondenzbl. d. Vereins analyt. Chem. 1879 II S. 23.

weinen (0,7432 *g*) fanden, können hier keine Berücksichtigung finden, da die Extractbestimmungsmethode, nach welcher diese Zahlen gefunden wurden, von der unsrigen verschieden ist.

2) Mineralstoffe. Der Maximalgehalt an Mineralstoffen, welchen wir fanden, stimmt mit den Literaturangaben überein. Der Minimalgehalt (0,15 *g* in 100 *cc*) ist um ein Geringes höher als Nessler und Barth*) bei echten Weinen angeben, nämlich 0,14 *g*, und ist gleich dem Minimum, welches H. Wachter**) bei Markgräfler Weinen fand.

3) Glycerin. Der Glyceringehalt wurde bis jetzt nur selten in Weinen bestimmt und ist derselbe von dem Alkoholgehalte abhängig. Wir werden später diesen Punkt noch weiter berühren, wenn wir zur Besprechung der gegenseitigen Verhältnisse der einzelnen Weinbestandtheile übergehen.

4) Schwefelsäure. Die Angaben über die Grenzen, zwischen welchen sich der Schwefelsäuregehalt normaler Weine bewegt, sind in der Literatur sehr schwankende.

So gibt R. Kayser***) folgende Grenzwerthe an:

bei französischen Rothweinen 0,022—0,052 *g* in 100 *cc*

bei deutschen Weissweinen 0,030—0,058 *g* in 100 *cc*.

Nach Nessler†) enthalten Naturweine in der Regel nur 0,0321 *g* SO_3 und in sehr seltenen Fällen kann dieser Gehalt nach ihm bis 0,0597 *g* steigen.

E. List††) fand in Frankenweinen Schwefelsäuregehalte zwischen 0,0375 *g* und 0,0898 *g*; letzteren bei einem 1878er Leisten.

Den geringsten Schwefelsäuregehalt von 0,006 *g* ergab uns ein französischer Rothwein 1874er Haut Canon, St. Emilion, den höchsten mit 0,082 *g* ein Frankenwein, 1875er Leisten, und stimmt dieser letztere Gehalt nahezu mit dem von List in einem 1878er Leisten gefundenen überein.

5) Phosphorsäure. Während in den meisten Literaturangaben ein Phosphorsäuregehalt über 0,044 *g* in 100 *cc* nicht angegeben ist,

---

*) Diese Zeitschrift **21**, 53.

**) Weinbau 1882 No. 23 S. 92.

***) Correspondenzbl. d. Vereins analyt. Chem. 1880 III S. 151.

†) Deutsche Weinzeitung 1881 S. 290.

††) Repert. d. analyt. Chemie 1881 S. 135. — Diese Zeitschrift **21**, 427.

haben F. Musculus und C. Amthor*) in Elsässerweinen zwischen 0,0313 *g* und 0,0720 *g* Phosphorsäure gefunden. Den höchsten Gehalt bei den vorstehenden Untersuchungen fanden wir in einem Frankenwein mit 0,065 *g*, den geringsten in 2 französischen Weinen mit 0,023 *g*.

6) Kalk. Das Minimum von Kalk fand R. Kayser**) in einem 1865er Bordeaux mit 0,003 *g* in 100 *cc*, das Maximum in einem 1878er Frankenwein mit 0,016 *g* und sollen nach ihm deutsche Weissweine 0,009 — 0,012 *g* Kalk enthalten.

Als Minimnm fanden wir 0,006 *g* in einem französischen Rothwein, als Maximum 0,021 *g* in einem Moselwein.

7) Kali. In der Literatur ist uns, die Südweine ausgenommen, nur eine Untersuchung von C. Neubauer***) bekannt, bei welcher der Kaligehalt bestimmt wurde. Es sind Analysen von Ahrweinen. Bei diesen schwankt derselbe zwischen 0,089 *g* und 0,139 *g* in 100 *cc* und waren diese Weine nach Pasteur's Verfahren erhitzt.

König†) berechnet, unter der Annahme, dass von dem Gehalt an Mineralstoffen $^3/_5$ Kali und $^1/_5$ Phosphorsäure ausmachen, den Kaligehalt von reinen Tischweinen zwischen 0,07 — 0,20 %.

Wir fanden denselben zwischen 0,056 — 0,125 % und zwar ersteren in einem Moselwein, letzteren in einem französischen Rothwein.

C. Gegenseitige Verhältnisse der einzelnen Weinbestandtheile.

1. Alkohol zu Glycerin.

Berechnet man den Glyceringehalt der Weine auf 100 Theile Alkohol, so erhält man:

	Alkohol		Glycerin
Maximum	100	:	13,8
Minimum	100	:	7,4
Mittel aus allen Weinen .	100	:	10,5

Es stimmt dies nahezu mit den Angaben von Nessler und Barth††) überein, nach welchen die durch die Gährung erzeugte Glycerinmenge dem Gewichte nach 7—10 % der erzeugten Alkoholmenge beträgt.

*) Diese Zeitschrift **21,** 192.

) Weinlaube **13, 404.

***) Annal. der Oenologie 1872 Bd. II S. 34.

†) Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. II. Theil S. 457.

††) Diese Zeitschrift **21,** 53.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir darauf aufmerksam machen, dass die Bestimmung des Glycerins und die Feststellung des Verhältnisses zwischen Alkohol und Glycerin nicht nur zum Nachweis eines künstlichen Zusatzes von Glycerin zu Weinen von Bedeutung ist, wie H. Fleck*) annimmt, sondern dass auch hierdurch die Möglichkeit gegeben ist, mit relativ grossen Mengen von Alkohol versetzte Weine als solche zu erkennen.

2. Extract zu freier Säure.

Nach Abzug der freien Säure von dem Extractgehalt bleiben im

Maximum	23,7 pro Mille
Minimum	11,5 « «
Mittel aus allen Weinen . .	16,6 « «

Der Extractrest beträgt hiernach bei unsern Untersuchungen nie weniger als 11,5 ‰, während Nessler und Barth**) im Minimum 10 ‰ annehmen.

3. Freie Säure zu Mineralstoffen.

Berechnet man den Gehalt an Mineralstoffen auf 10 Theile freier Säure, so erhält man

	freie Säure		Mineralstoffe
Maximum	10	:	5,6
Minimum	10	:	1,9
Mittel aus allen Weinen .	10	:	3,4

Die Annahme, welche zuweilen gemacht wird, dass bei einem hohen Gehalt an freier Säure auch ein relativ hoher Gehalt an Mineralstoffen in einem Weine vorhanden sein müsse, hat somit nach unsern Untersuchungen keine Berechtigung, da das Verhältniss zwischen freier Säure und Mineralstoffen ein sehr schwankendes ist.

4. Mineralstoffe zu Extract.

Das Verhältniss zwischen Mineralstoffen und Extract beträgt:

	Mineralstoffe		Extract
Maximum	1	:	15,4
Minimum	1	:	7,9
Mittel aus allen Weinen .	1	:	11,2

*) Zehnter und elfter Jahresbericht der chem. Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden 1881 und 1882.

) Diese Zeitschrift **21, 51.

Nach Kayser*) soll das Verhältniss zwischen Mineralstoffen und Extract fast in allen deutschen und französischen Weinen wie 1 : 10 sein. Wenn auch dieses Verhältniss mit unserem Mittel fast übereinstimmt, so ist doch darauf aufmerksam zu machen, dass das von uns gefundene höchste und niedrigste Verhältniss von dem mittleren sehr erheblich abweicht.

5. Phosphorsäure zu Magnesia.

Berechnet man den Gehalt an Magnesia auf 10 Theile vorhandene Phosphorsäure, so erhält man:

	Phosphorsäure		Magnesia
Maximum	10	:	7,0
Minimum	10	:	3,2
Mittel aus allen Weinen .	10	:	4,93

Wenn auch hiernach die Beobachtung von Kayser,**) dass die Phosphorsäure zu Magnesia in den Weinen im Verhältniss 10 : 5,63 vorhanden ist, durch unser Mittel 10 : 4,93 einigermaassen bestätigt wird und sonach der Schluss im Allgemeinen als berechtigt erscheint, dass beide Bestandtheile als einfach saures Salz ($MgHPO_4$) in Weinen zugegen sind, so ist doch, wie unser Maximum und Minimum beweist, der von Kayser gemachte Schluss nicht in allen Fällen zutreffend.

6. Phosphorsäure zu Mineralstoffen.

Wir erhielten folgende Verhältnisse:

	Phosphorsäure		Mineralstoffe
Maximum	1	:	21,25
Minimum	1	:	3,54
Mittel aus allen Weinen .	1	:	6,84

Wie schon oben erwähnt, nimmt König an, dass $^1/_5$ der anorganischen Bestandtheile Phosphorsäure sei, eine Annahme, die durch unsere Analysen keineswegs bestätigt wird. Die Verhältnisse schwanken zwischen sehr weiten Grenzen.

7. Kali zu Mineralstoffen.

Wir erhielten folgende Verhältnisse:

	Kali		Mineralstoffe
Maximum	1	:	2,0
Minimum	1	:	4,84
Mittel aus allen Weinen . .	1	:	2,72

*) Diese Zeitschrift **19**, 102.

) Weinlaube **13, 404.

Die Annahme König's, der Gehalt an Kali betrage $^3/_5$ der anorganischen Bestandtheile, wird durch unsere Untersuchung nicht bestätigt. Der Kaligehalt ist bei den untersuchten Weinen im Maximum $^1/_2$, im Minimum fast nur $^1/_5$. In den von C. Neubauer untersuchten Ahrweinen stimmen die Verhältnisse im Allgemeinen mit den von uns gefundenen überein.

Die Analyse des Aepfel- und Birnenweines haben wir mitgetheilt, weil die Obstweine von uns selbst dargestellt worden sind, und weil bei dem noch sehr dürftigen Vergleichungsmaterial schon einzelne Analysen werthvoll sind.

Wenn sich solche auch nicht eignen, um allgemeine Schlussfolgerungen zu ziehen, so belehren sie doch darüber, dass manche der in der Literatur vorhandenen Angaben, nach welchen sich Obst- und Traubenweine unterscheiden lassen sollen, mit grosser Vorsicht aufzunehmen sind.

Ueber das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol im Wein.

Von

Eugen Borgmann.

Da mir die Analyse von reinen Naturweinen die Ueberzeugung gab, dass in denselben der Glyceringehalt dem Alkoholgehalt gegenüber nur in gewissen Grenzen schwankt, und die Frage, in welchen Grenzen solche Schwankungen stattfinden, bei Beurtheilung von Weinen von Wichtigkeit ist, habe ich eine Reihe von Versuchen unternommen, um festzustellen, welchen Einfluss die verschiedene Zusammensetzung der der Gährung unterworfenen Moste auf das Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin in den Weinen hat.

Zu diesem Zweck liess ich einerseits einen 1881er Neroberger Most ohne jeden Zusatz vergähren und versetzte andererseits denselben Most mit wechselnden Mengen von Rohrzucker allein und mit Rohrzucker und Wasser.

Nach Beendigung der Gährung, die bei circa 17° C. in Glaskolben mit Wasserabschluss vorgenommen wurde, erhielt ich Weine von nachstehender Zusammensetzung.

Neroberger 1881er	100 *cc* enthalten Gramme					Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin	
	Alkohol	Extract	Freie Säure	Mineral-stoffe	Glycerin	Alkohol	Glycerin
Most mit 1,29 % freier Säure und 15 % Zucker ohne jeden Zusatz vergohren	7.47	2.76	1.19	0.25	0.60	100	8.00
250 *cc* Most mit 4,15 *g* Rohrzucker, entsprechend einem Most mit 17 % Traubenzucker	8,20	2,34	1.07	0.19	0.64	100	7.81
250 *cc* Most mit 6,25 *g* Rohrzucker, entsprechend einem Most mit 18 % Traubenzucker	8.16	2,54	1.05	0.19	0,66	100	8.08
250 *cc* Most mit 8,35 *g* Rohrzucker, entsprechend einem Most mit 19 % Traubenzucker	8.48	2,37	1,03	0,20	0,68	100	8.01
250 *cc* Most mit 14,0 *g* Rohrzucker, entsprechend einem Most mit 20 % Traubenzucker	9,11	2,65	1,01	0,20	0,86	100	9.44
200 *cc* Most mit 168,6 *cc* Wasser und 21,07 *g* Rohrzucker, entsprechend einem Most mit 15 % Traubenzucker und 0,7 % freier Säure	6.13	1.57	0,64	0.14	0,53	100	8,64
150 *cc* Most mit 172.55 *cc* Wasser und 21.58 *g* Rohrzucker, entsprechend einem Most mit 15 % Traubenzucker und 0,6 % freier Säure	5,87	1,37	0,62	0,12	0,58	100	9.88
150 *cc* Most mit 237 *cc* Wasser und 29,63 *g* Rohrzucker, entsprechend einem Most mit 15 % Traubenzucker und 0,5 % freier Säure	5,52	1,32	0.52	0.10	0,58	100	10.50
150 *cc* Most mit 172,5 *cc* Wasser und 45,78 *g* Rohrzucker *), entsprechend einem Most mit 24 % Traubenzucker und 0,6 % freier Säure	9.32	2.33	0.58	0.10	0,88	100	9.44

*) Gall's Normalmost.

Hieraus ergibt sich, dass der Glyceringehalt auf 100 Theile Alkohol berechnet in obigen Versuchen nie weniger als 7,81 *g* beträgt und stimmt dies sowohl mit den Angaben von Nessler und Barth*) überein, wie auch mit den Beobachtungen, welche R. Fresenius und ich **) bei reinen Naturweinen machten. Wenn auch die Art der Gährung nicht ohne Einfluss auf die sich bildende Glycerinmenge ist, so schwankt doch nach den mitgetheilten Versuchen das Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin selbst bei Weinen, die aus ganz verschieden zusammengesetzten Mosten erhalten werden, nur in engen Grenzen. Durch die vorstehende Untersuchung hat aber auch die Annahme, dass ein Wein, dessen Analyse einen geringeren Gehalt an Glycerin dem Alkoholgehalt gegenüber als 7 : 100 aufweist, als mit Alkohol versetzt zu betrachten ist, ihre Berechtigung.

Aus den gefundenen Resultaten lässt sich aber auch noch folgendes ersehen: Der Rohrzucker allein, dem Moste zugesetzt, ist nicht im Stande den Säuregehalt des sich bildenden Weines (durch Weinsteinausscheidung) wesentlich zu verringern und wird man deshalb in sehr geringen Jahrgängen durch einen solchen Zusatz ohne Anwendung von Wasser oder ohne Zuhülfenahme eines Entsäuerungsmittels, dessen Verwendung jedoch, wie ich in einer späteren Arbeit nachweisen werde, nur mit der äussersten Vorsicht geschehen darf, nie einen brauchbaren Wein erhalten können.

Spritzflasche für heisses Wasser.

Von

Eugen Borgmann.

Die in Fig. 10 abgebildete Spritzflasche hat einen dreifach durchbohrten Gummistopfen. In der einen Oeffnung befindet sich ein gewöhnliches Steigrohr, in der zweiten das Einblaserohr. Letzteres ist an seinem im Innern der Flasche befindlichen Ende etwas erweitert und mit einem Bunsen'schen Kautschukventil versehen, das sich nur nach der Flasche zu öffnet. In der dritten Oeffnung befindet sich ein gläserner Durchlasshahn, dessen untere bis in den Flaschenhals reichende Ansatzröhre schief abgeschliffen ist.

*) Diese Zeitschrift **21,** 53.
) Diese Zeitschrift **22.



Fig. 10.

Beim Erhitzen des Wassers bleibt der Glashahn geöffnet und entweichen durch denselben die sich bildenden Wasserdämpfe.

Beim Benutzen der Spritzflasche wird der Hahn geschlossen. Das Einblaserohr bleibt auf diese Art immer kalt und genügt ein auch nur kurzes Einblasen, um einen längere Zeit anhaltenden Wasserstrahl zu erhalten.

Soll letzterer aufhören, so hat man nur den Glashahn wieder zu öffnen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Ueber die verschiedenen Spectren der Metalloide hat D. van Monckhoven*) Untersuchungen ausgeführt. Er zeigt durch dieselben, dass die Verschiedenheiten in den Spectren der Gase bei der Anwendung verschiedenartiger Elektricitätsentladungen nicht, wie man bisher annahm, durch die dabei auftretende verschieden hohe Temperatur erklärt werden können. Er glaubt vielmehr, dass die Ursache in der Verschiedenheit der elektrischen Entladungen selbst zu suchen sei.

Die Wärmeabsorptionsfähigkeit von Gasgemischen benutzt Heinrich Heine**) zur Bestimmung der einzelnen darin vorhandenen Bestandtheile, so z. B. der sehr stark absorbirenden Kohlensäure in der an sich kaum absorbirenden Luft. Auf die Details der Methode kann ich nicht eingehen und will über das Princip nur mittheilen, dass bei gleicher Bestrahlung die Temperatur und damit der Druck

*) Comptes rendus **95**, 520.

) Ann. d. Phys. und Chem. [N. F.] **16, 441.

des Gases entsprechend der Absorption wächst. Die Schwankungen des Druckes zeichnen sich mit Hülfe eines selbst registrirenden Manometers für die ganze Zeit der Bestrahlung in Form einer Curve auf.

Zur mechanischen Trennung verschiedener Mineralien hat man bekanntlich schon lange Magneten benutzt, durch welche man eisenreiche Mineralien von eisenarmen aussondern kann. C. Dölter*) hat diese Methode dadurch sehr vervollkommnet, dass er sich eines Elektromagneten bedient. Da man dabei in der Stromstärke ein Maass für die magnetische Wirkung hat, lassen sich die Attractionsverhältnisse der einzelnen Mineralien genauer feststellen und demnach auch bei der eigentlichen Scheidung besser berücksichtigen. Bei den in dieser Art vom Verfasser ausgeführten Untersuchungen der Attractionsfähigkeit ergab sich, dass dieselbe keineswegs allein von der vorhandenen Eisenmenge, sondern auch von seiner Verbindungsform abhängt. So wurden z. B. Schwefelkies, schwefelsaure und phosphorsaure Eisensalze viel weniger stark angezogen, als z. B. Oxyde, Carbonate und Silicate.

L. Pebal**) macht darauf aufmerksam, dass auf seinen Rath hin Untchj schon vor längerer Zeit sich eines Elektromagneten zur Gesteinstrennung bedient habe und bezeichnet die von demselben angewandte Methode (Einwirkung des Elektromagneten auf das in Wasser suspendirte Gesteinspulver) für geeigneter als die von Dölter vorgeschlagene Behandlung des trocknen Pulvers.

Zur beschleunigten Verbrennung der Kohle beim Einäschern organischer Substanzen empfiehlt Edwin Johanson***) wenn die Kohle glühend ist, die Operation zu unterbrechen, den Tiegel ziemlich abkühlen zu lassen, so dass jedenfalls die Kohle nicht mehr glimmt, dann von neuem zum Glühen zu erhitzen, wieder abkühlen zu lassen und auf diese Weise weiter zu verfahren bis die Asche rein weiss erscheint. Die Operation soll so wesentlich rascher verlaufen, als bei andauerndem Glühen, und zwar deshalb, weil die ausgeglühte Kohle Sauerstoff absorbirt, der bei erneutem Glühen energisch oxydirend wirkt.

Eine neue Keilcompensation an Polarisationsapparaten haben Schmidt und Hänsch†) angegeben. Während die bisher üblichen

---

*) Anzeiger der k. Akademie in Wien 1882 p. 14. — Monatshefte f. Chemie **3**, 139.

) Monatshefte f. Chemie **3, 222.

***) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland **21**, 122.

†) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzucker-Industrie **18**, 747. — Chem. Centralbl. [3. F.] **12**, 811.

Keilcompensations-Vorrichtungen an den Ventzke-Soleil'schen, oder den Halbschatten-Apparaten aus einem Paar von Quarzkeilen und einer entgegengesetzt drehenden Quarzplatte bestanden, haben die Verfasser jetzt statt dieser Platte gleichfalls ein Keilpaar angebracht. Es ist nun von jedem Paare der eine Keil fest und der eine verschiebbar, und die Verschiebung wird für jedes Keilpaar an einer besonderen Scala abgelesen. Auf diese Art ist es möglich, nicht nur eine Einstellung des Nullpunktes zu machen, sondern man kann bei verschiedener Stellung der Keile eine völlige Compensation erreichen, so dass man eine viel grössere Garantie für die Richtigkeit der Ablesung und demnach eine grössere Genauigkeit erreicht.

Ueber die Deckgläser bei den Röhren der Polarisationsapparate. Wilhelm Poppe*) macht neuerdings auf die bekannte Thatsache aufmerksam, dass die Deckplatten durch zu starkes Anpressen doppelbrechend werden und so eine Drehung der Polarisationsebene bewirken können.**) Und zwar soll nach dem Verfasser ein Fehler bis zu 5 % bei Zuckerbestimmungen eintreten können. Ich will nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass wenigstens bei manchen Polarisationsapparaten, z. B. dem Wild'schen Polaristrobometer, bei zu stark gepressten Deckgläsern überhaupt gar keine Endstellung zu finden ist. W. F.

Ueber Wagen und Wägungen sind in letzterer Zeit eine ganze Reihe von Abhandlungen veröffentlicht worden.

W. Dittmar***) hat in einer theoretischen Erörterung über »die Wage des Chemikers« die Factoren besprochen, durch welche die Empfindlichkeit bedingt ist. Es wird unter anderem darauf aufmerksam gemacht, dass man theoretisch jeder Wage durch höhere oder tiefere Stellung des Schwerpunktsknopfes jeden beliebigen Grad von Empfindlichkeit geben kann, †) dass es aber ganz nutzlos ist, darin über die Grenze hinauszugehen, welche durch die Fehler der chemischen Methoden gegeben ist. Im Gegentheil ist es stets rationell den Abstand des Schwerpunktes von der Mittelachse so gross zu machen, als bei der

*) Kohlrausch's Organ d. Central-Ver. f. Rübenz.-Industrie i. d. österr. Monarchie 1881, p. 651. — Repertor. d. analyt. Chemie 1, 318.

**) Schon 1869 hat Scheibler auf diese Störung durch die bekannte Doppelbrechung des gepressten Glases hingewiesen.

***) Zeitschrift für Instrumentenkunde 1, 313.

†) Praktisch lässt sich dies natürlich nicht erreichen, indem eine untere Grenze der Empfindlichkeit durch die unvermeidlichen Unvollkommenheiten der Construction bei jeder Wage an und für sich vorhanden ist.

erforderlichen Genauigkeit möglich ist, weil dadurch die Schwingungszeit der Wage kürzer und die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Belastung viel geringer wird.

Will man Schnelligkeit der Schwingungen mit grosser Empfindlichkeit vereinigen, so kann man dies bekanntlich durch Verkürzung des Balkens erreichen; man kann aber dann nur noch viel kleinere Gewichtsdifferenzen durch die Schwingungsmethode *) bestimmen und erhält auch gegenüber den langarmigen Wagen eine im allgemeinen weniger constante Empfindlichkeit.

In einer als Anhang beigefügten Betrachtung über Wagebalken-Formen und -Materialien kommt der Verfasser zu dem Schlusse, dass die allgemein übliche Form des durchbrochenen Rhombus eine für die sonst zu erreichende Genauigkeit mehr als genügende Festigkeit gegen Durchbiegung hat und dass sich von den überhaupt in Betracht kommenden Materialien am allerbesten weicher Stahl und in zweiter Linie Aluminiumbronze eignet.

In einer weiteren Mittheilung beschreibt Dittmar**) eine mikroskopische Ablesevorrichtung für feine Wagen. Bei derselben ist ausser der gewöhnlichen Scala, über welcher die Zunge spielt, noch eine zweite angebracht, deren Theilung genau zehnmal feiner ist und welche auf einem kleinen, an der Zunge etwas schräg befestigten Elfenbeinplättchen aufgezeichnet ist. Zur Ablesung dieser feinen Scala dient ein kleines, in das Wagengehäuse eingesetztes Mikroskop. Beim Wägen solcher Massen, welche die Empfindlichkeit der Wage im Vergleich zum unbelasteten Zustande nicht irgend merklich erhöhen, kann man mit Hülfe der gewöhnlichen Scala das Gleichgewicht nahezu herstellen und dann durch Ablesung der feinen Theilung die letzten Decimalen finden.***)

---

*) Bei der Schwingungsmethode bestimmt man die letzten Decimalen nicht dadurch, dass man den Reiter so lange verschiebt, bis die Ausschläge nach beiden Seiten gleich sind, sondern man beobachtet für eine bestimmte annähernd richtige Belastung der die Gewichte tragenden Schale, um welchen Punkt der Scala als Nullpunkt die Schwingungen erfolgen. Dann ändert man die Belastung durch Versetzen des Reiters um eine bestimmte Grösse (1 *mg*) und bestimmt wieder den Nullpunkt. Hierdurch erfährt man um wieviel Scalentheile bei der vorhandenen Belastung der Nullpunkt durch eine Aenderung der Gewichte um 1 *mg* verlegt wird. Daraus und aus der Abweichung des beobachteten Nullpunktes von dem für völliges Gleichgewicht der Wage richtigen Nullpunkt, kann man berechnen, um wieviel und in welchem Sinne die Belastung durch die aufgelegten Gewichte von der für das Gleichgewicht verlangten differirt. In Bezug auf die Art der Berechnung vergl. diese Zeitschrift **20**, 403.

) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **2, 63.

***) Vergl. auch die ähnliche Einrichtung an der weiter unten (a. d. f. S.) besprochenen Bunge'schen Schnellwage.

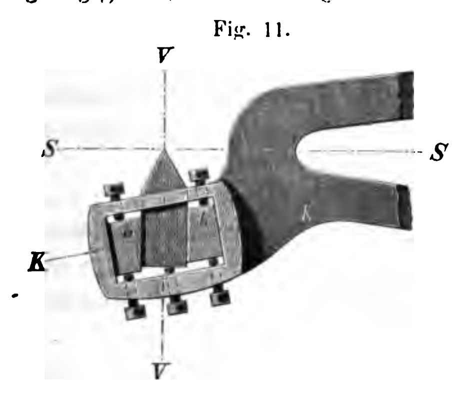
W. J. Marek *) bespricht den Einfluss, welchen kleine Druckdifferenzen auf die Resultate genauer Messungen und Wägungen haben. Ich kann auf diese Abhandlung hier nur hinweisen.

G. Schwirkus **) macht darauf aufmerksam, dass man gewöhnlich bei der Reduction von Wägungen auf den luftleeren Raum das specifische Gewicht der reinen Luft zu Grunde legt, während doch meistens die Wägung in einer durch das Athmen der Menschen und eventuell auch durch den Einfluss der Beleuchtungslampen erheblich kohlensäurereicheren und sauerstoffärmeren Luft ausgeführt wird. Er weist darauf hin, welche Vortheile es für Wägungen von äusserster Genauigkeit darbietet, wenn sich die Wage in einem während der ganzen Wägungsoperation dicht verschlossenen Gehäuse befindet, das mit reiner Luft aus dem Freien gefüllt werden kann.

Weiter bespricht Schwirkus ***) den Einfluss, welchen die Porosität der Gewichtsstücke auf die Constanz derselben hat, das Verhalten der verschiedenen Materialien in dieser Hinsicht und die Mittel, welche zur Verhütung der durch die Porosität hervorgerufenen Gewichtsänderungen in Vorschlag gebracht sind.

Endlich theilt Schwirkus eine neue Schneidenbefestigung †) mit, welche ein genaues Justiren der Achse ermöglicht, ohne dass jedoch wie bei den meisten derartigen Justirvorrichtungen ein Verziehen oder Verspannen des Schneidenkörpers eintreten kann. Die Befestigung der Schneide geschieht, wie aus Fig. 11 ersichtlich, dadurch, dass der parallelepipedische untere Theil des Schneidenkörpers mit Hülfe zweier Keile in einem rechteckigen Schneidengehäuse festgehalten

Fig. 11.



*) Carl's Repertorium f. Experimentalphysik **17**, 593.

) Zeitschrift für Instrumentenkunde **1, 84; vom Verfasser eingesandt.

***) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **2**, 310.

†) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **1**, 87; vom Verfasser eingesandt. — Die Vorrichtung ist im wesentlichen eine Verbesserung einer von Stückrath schon früher angegebenen.

ist. Die Keile sind durch je vier Schrauben*) festgestellt und der Schneidenkörper selbst ruht unten ebenfalls auf zwei Schrauben. *) Man ersieht leicht, dass man durch geeignetes Anziehen und Nachlassen der Schrauben sowohl Vertical- und Horizontalverschiebungen der Schneide, als auch Drehungen derselben um die horizontale, durch alle drei Schneiden gehende Linie SS und um die durch die Schneide gehende verticale Linie VV**) bewirken kann.

L. Löwenherz***) bespricht in einem Artikel über »die Anwendung der Torsion von Drähten zur Ermittelung kleiner Gewichtsgrössen« die verschiedenen Versuche, dieses Princip praktisch zu verwerthen und beschreibt speciell die von Sartorius unter Anwendung desselben construirte Wage, welche in einer nur unbedeutend abweichenden Form schon im Band **15** dieser Zeitschrift p. 308 besprochen ist.

Eine neue Arretirvorrichtung ist gleichfalls von F. Sartorius†) vorgeschlagen worden. Bei derselben besteht die eigentliche Arretirungsbewegung nicht in einer verticalen Aufwärtsschiebung, sondern in einer Drehung von zwei Winkelhebeln, deren Drehpunkte genau in der Verlängerung der Wagebalkenachse liegen. Dadurch bewegen sich die auf dem Arretirungsarm angebrachten Arretirungssäulchen, welche die Gehänge von den Endschneiden in die Höhe heben, auf demselben Kreisbogen, den die Endschneiden bei der Schwingung der Wage durchlaufen, und es kann so niemals eine seitliche Verschiebung der Gehänge bei der Arretirung stattfinden, einerlei in welcher Schwingungsphase des Balkens sie ausgeführt wird.

Eine chemisch-analytische Schnellwage hat Paul Bunge††) construirt. Sie besteht aus einem ungleicharmigen Wagebalken, der nur an dem kurzen Arme eine Schale trägt. Dieselbe muss mit einem bestimmten Gewichte belastet sein, um dem Uebergewicht

---

*) Von den Schrauben ist natürlich in der Vorderansicht nur die Hälfte sichtbar.

**) Diese Drehung wird dadurch ausgeführt, dass man die beiden Keile a und b durch gleichmässiges Anziehen aller hinteren oder vorderen Keilschrauben um die Achse KK dreht. Die an und für sich lose und stets auf ihren Stützschrauben aufstehende Schneide wird dadurch nur um eine verticale Linie gedreht.

***) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **1**, 184; vom Verfasser eingesandt.

†) Zeitschrift für Instrumentenkunde **1**, 125.

††) Circular von Paul Bunge.

des längeren Wagebalkenarmes das Gleichgewicht zu halten. Diese Belastung ist das Maximum des überhaupt bestimmbaren Gewichtes. In allen Fällen, wo der zu wägende Körper dieses Gewichtsmaximum nicht schon selbst erreicht, muss man das Gleichgewicht durch Auflegen von Gewichten zu dem Körper herstellen. Hierdurch wird bewirkt, dass die Wage immer bei derselben Belastung benutzt wird, also auch immer die gleiche Empfindlichkeit besitzt. Diese constante Empfindlichkeit ermöglicht es nun, die letzten (4. und 5.) Decimalstellen aus der Grösse des Ausschlags zu bestimmen,*) so dass man nur die grösseren Gewichtsstücke direct auflegt (resp. für die ganzen Milligramme ein Reitergewicht anwendet). Die Ablesung des Ausschlages geschieht mit Hülfe einer Lupe an einer seitlichen Scala, vor welcher eine am Ende des längeren Hebelarmes angebrachte Spitze spielt.

Die Genauigkeit der Wägung soll der mit anderen analytischen Wagen erreichbaren nicht nachstehen, während die für die Wägung erforderliche Zeit sehr viel geringer ist.

Ueber Thermometer sind wieder eine ganze Reihe von Abhandlungen publicirt worden, in denen theils Studien über die Thermometer, theils neue Constructionen mitgetheilt sind.

Pernet**) und J. M. Crafts***) haben die Grösse der temporären Depression des Nullpunkts bei Quecksilberthermometern studirt, welche eintritt, wenn ein vorher längere Zeit in Ruhe befindliches Thermometer erhitzt wird. †)

Pernet fand, dass zwischen 0° und 100° die Depression etwa proportional dem Quadrate der Temperaturerhöhung ist.

Crafts theilt für 5 Pariser Thermometer aus Bleiglas und ein deutsches aus Natronglas folgende Depressionen mit: (Da die Differenzen bei den 5 Krystallglasthermometern nur gering sind, so gebe ich für diese nur das Mittel der gefundenen Werthe.)

Die Depression betrug:

bei	40°	60°	80°	100°	160°	218°	260°	306°	355°
für die französischen Thermometer . .	0,01	0,05	0,19	0,32	0,74	1,02	1,25	1,53	2,11
für das deutsche . .	0,04	0,08	0,18	0,29	0,56	0,76	0,91	1,14	1,51

*) Vergl. hierzu die Anmerkung auf S. 64, sowie auch diese Zeitschrift **20**, 403.

) Carl's Repertorium für Experimentalphysik **11, 308.

***) Comptes rendus **94**, 1298.

†) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 541.

Etwas andere Beobachtungen über die Veränderungen des Nullpunktes hat E. J. Mills*) migetheilt. Danach soll beim Erhitzen bis zu 150° eine Depression, von da bis zu 340° ein Steigen und bei noch stärkerem Erhitzen wieder ein Sinken des Nullpunktes eintreten.

Die Richtigkeit dieser Beobachtungen wird aber von T. E. Thorpe und A. W. Rücker,**) sowie von Crafts in seiner oben angeführten Abhandlung entschieden bezweifelt. Letzterer weist namentlich auf die von ihm früher mitgetheilten Beobachtungen über die Veränderungen des Nullpunktes hin***) und glaubt, dass die Mills'schen Beobachtungen zum Theil auf die dort angegebene Erhöhung des Nullpunktes neuer Thermometer zurückzuführen sei.

Auch H. F. Wiebe†) hat die Aenderungen der Fixpunkte untersucht und ist im Wesentlichen zu denselben Resultaten gekommen wie Crafts.

Unter Berücksichtigung dieser neueren Erfahrungen sind (zum Theil in Gemeinschaft mit Pernet) von M. Thiesen††) Vergleichungen verschiedener Quecksilberthermometer unter sich, und von L. Grunmach†††) Vergleichungen von Quecksilberthermometern mit dem Luftthermometer ausgeführt worden. Ich kann auf die Resultate dieser ausgedehnten Arbeiten nicht eingehen und verweise bezüglich derselben auf das Original.

Ebenso kann ich die Arbeit von B. Weinstein§) über die Reduction der Angaben von Gasthermometern auf absolute Temperaturen, die von wesentlich physikalischem Interesse ist, nur erwähnen.

Unter den neuen Thermometerconstructionen sind vor allem drei Luftthermometer zu nennen. Das von Otto Petterson§§)

---

*) Transactions of the Edinb. Roy. Soc. **29**, 567 und Phil. Mag. [5.] **12**, 142. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **6**, 449.

) Phil. Mag. [5.] **12, 1 und 184. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chemie **6**, 449.

***) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 539.

†) Metronomische Beiträge der Kaiserl. Normal-Aichungs-Commission zu Berlin 1881, p. 10 und 15. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chemie **6**, 348.

††) Metron. Beitr. d. K. Norm.-Aich.-Comm. z. Berl. 1881, p. 16 und 32. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **6**, 348.

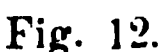
†††) Metron. Beitr. d. K. Norm.-Aich.-Comm. z. Berl. 1881 p. 39 und 80. Vom Verfasser eingesandt. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **6**, 348.

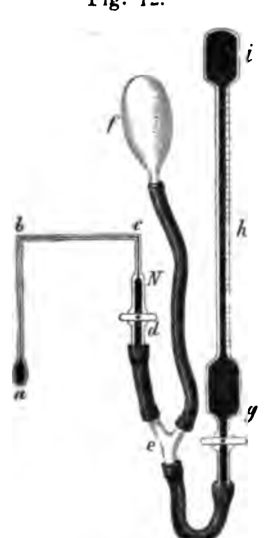
§) Metron. Beitr. d. K. Norm.-Aich.-Comm. 1881, p. 65. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **5**, 775.

§§) Journal für praktische Chemie [N. F.] **25**, 102.

angegebene schliesst sich im Princip dem Regnault'schen an und vereinigt relativ einfache Handhabung mit grosser Genauigkeit. Da es aber nicht zur directen Temperaturbestimmung, sondern nur als Vergleichsinstrument zur Controlirung der Quecksilberthermometer bestimmt ist, so will ich hier nicht näher auf seine Einrichtung eingehen.

Lancelot W. Andrews*) und Josiah P. Cooke**) haben speciell für den Gebrauch des Chemikers bestimmte Apparate angegeben, welche hauptsächlich dazu dienen sollen, höhere Temperaturen zu messen, für welche die Quecksilberthermometer nicht mehr ausreichen. In Fig. 12 ist das Thermometer von Andrews schematisch dargestellt.


Fig. 12.



Das eigentliche Thermometergefäss a, enthaltend circa 1 *cc*, steht durch das enge Capillarrohr b c mit dem weiteren Rohre N d von circa 15 *mm* lichter Weite in Verbindung. In dem Conus an der Stelle N, wo das Rohr sich erweitert, befindet sich, als Marke, eine schwarze Glasspitze. Im breiten Theile des Rohres d befindet sich ein ausgezeichnet geschliffener Glashahn. Dieses Rohr steht in Verbindung mit einem Kautschukschlauch, der — bei e verzweigt — mit dem geschlossenen Manometer g h i und mit dem Gummibeutel f communicirt. Der Apparat ist in dem Theil d e f g h mit Quecksilber und in dem Theil a b c mit trockener Luft gefüllt. Seine Benutzung geschieht in folgender Weise. Hat die Luft in dem Gefässe a eine beliebige aber bekannte Temperatur, so kann man durch Zusammenpressen des Kautschukbeutels f mit einer Schraubenklemmvorrichtung das Quecksilber bei N genau auf die als Marke dienende Glasspitze einstellen und dann den Druck der Luft an dem Manometer g h i ablesen. Aendert sich nun die Temperatur des Thermometergefässes, so muss die Luft in demselben einen anderen Raum einnehmen und demnach das Quecksilberniveau in N sich ändern. Durch Zusammendrücken oder Ausdehnen des Kautschukbeutels f

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 2116.

) Proceedings of the Amer. Acad. of arts and sciences **17, 26. Vom Verfasser eingesandt.

kann man es aber wieder auf die alte Stelle einstellen und dann aus dem jetzt abzulesenden Stand des Manometers die Temperatur berechnen.

Das von J. P. Cooke angegebene Thermometer besteht aus einem etwas weiteren cylindrischen Gefäss, an welches in der Längsrichtung auf einer Seite ein kurzes, auf der anderen ein längeres Stück Thermometerrohr angeschmolzen ist. In dem längeren, mit einer Eintheilung versehenen Rohre befindet sich eine kleine Quecksilberschicht. Die Enden der Thermometerröhren sind zugeschmolzen. Ehe dies aber geschehen kann, muss für jedes derartige Instrument der Rauminhalt des Thermometergefässes und des von zwei Theilstrichen begrenzten Raumes der Capillarröhre bestimmt werden. Wenn man nun das Gefäss in den Raum bringt, dessen Temperatur man bestimmen will (z. B. einen Destillationskolben) während man das lange Capillarrohr herausragen lässt, so wird, je nach der Temperaturdifferenz zwischen dem eigentlichen Thermometergefäss und dem Capillarrohr, der Quecksilbertropfen seine Lage verändern.

Misst man nun vermittelst eines gewöhnlichen Quecksilberthermometers die Temperatur des äusseren Capillarrohres, so kann man aus dem Volumen der in demselben befindlichen Luft den Druck ableiten und somit wieder aus dem Druck und Volumen der Luft in dem Thermometergefäss deren Temperatur finden.

W. Thomson*) hat eine ganze Reihe von Principien mitgetheilt, auf welche sich Wärmemessmethoden gründen lassen, und auch daraufhin construirte Messinstrumente angegeben. Das Interesse, welches sie bieten, ist aber zunächst noch ein rein theoretisch-physikalisches, ich begnüge mich deshalb mit dem Hinweis auf dieselben.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes empfiehlt Guichard**) den zu prüfenden Körper geschmolzen in einem beiderseits offenen, oben etwas erweiterten Capillarrohr bis in die Mitte aufzusaugen und erstarren zu lassen. Den noch leeren Theil des Röhrchens füllt man mit einer gefärbten, den zu prüfenden Körper nicht angreifenden Flüssigkeit und erhitzt dann das neben dem Thermometer befindliche Röhrchen wie üblich. In dem Moment des Schmelzens soll die gefärbte Flüssigkeit ausfliessen, so dass man daran den Schmelzpunkt leicht

*) Proc. of the roy. soc. of Edinb. **106**, 432, 532, 537, 538, 539. — Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **5**, 346.

) Rep. de Pharm.; durch Pharm. Centralhalle [N. F.] **2, 387.

erkennen kann. Es erscheint jedoch fraglich, ob nicht in vielen Fällen auch nach dem Schmelzen ein Ausfliessen durch die Capillarität verhindert wird. (W. F.)

C. F. Cross und E. J. Bevan*) bedienen sich eines dünnen Eisenbleches, das eine Oeffnung hat, in welche die Kugel des Thermometers eingesetzt werden kann und in dem sich ausserdem dicht daneben eine kleine Vertiefung zur Aufnahme der Substanz befindet. Man bringt die Substanz in dieses Grübchen, erhitzt, ohne das Thermometer einzusetzen, bis sie geschmolzen ist und taucht in die flüssige Masse einen feinen L förmigen Platindraht ein, an dessen anderem Ende ein kleiner Glasschwimmer angeschmolzen ist. Beim Erkalten bleibt der Draht in der erstarrten Masse haften. Nun setzt man das Thermometer ein, taucht das Blech in ein Quecksilberbad und erhitzt dieses. Sobald die Substanz geschmolzen ist, wird der Platindraht nicht mehr festgehalten und der Schwimmer erscheint auf der Oberfläche des Quecksilbers. In diesem Moment wird das Thermometer abgelesen.

Leo Liebermann**) empfiehlt zur Bestimmung des Schmelzpunktes leichtflüssiger Metalle oder Legirungen das in ein Paraffinbad eingetauchte Stäbchen der zu untersuchenden Substanz mittelst zweier Drähte in einen galvanischen Stromkreis einzuschliessen, in dem gleichzeitig eine Signalglocke eingeschaltet ist. Sobald das Metall schmilzt, wird der Strom unterbrochen und die Glocke hört auf zu läuten. In diesem Moment liest man das Thermometer ab. Die Vorrichtung ist jedenfalls erheblich einfacher, als die von Himly***) angegebene, auf ähnlichem Principe beruhende, welche erfordert, dass das Thermometer mit einem Metallüberzug versehen ist, doch hat sie den Nachtheil, dass die Glocke am Anfange fortwährend läutet. Es ist jedoch jedenfalls leicht, ohne erhebliche Complication den Apparat auch so einzurichten, dass die Glocke erst im Moment des Schmelzens ertönt.

Eine Modification des V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmungsapparates †) hat L. Valente ††) angegeben. Bei derselben ist an dem oberen Ende der aus dem Erhitzungsapparat herausragenden Röhre

*) Chem. News **45**, 39.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15, 435.

***) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 469.

†) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 294; **19**, 214 und **20**, 394.

††) Gazzeta chim. italian. **11**, 193. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 1727; vom Verfasser eingesandt.

ein dicker Kautschukschlauch angebracht, der unten durch einen gewöhnlichen, oben durch einen Schraubenquetschhahn verschlossen ist. Zwischen beiden Quetschhähnen befindet sich das die Substanz enthaltende Glasröhrchen. Dieses kann man, wenn der Apparat auf die gewünschte Temperatur erhitzt ist, durch einfaches Oeffnen des unteren Hahnes in das Gefäss des Apparates hinabfallen lassen. Bei der Dampfdichtebestimmung oxydirbarer Körper füllt der Verfasser den Apparat statt mit Stickstoff mit Wasserstoff, da dieser leichter rein zu erhalten ist.

Apparate zur Messung von Dampfspannungen hat O. Lehmann*) angegeben. Da dieselben im wesentlichen nur physikalisches Interesse haben, so kann ich hier nur auf sie aufmerksam machen.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt hat vor einiger Zeit Ramsay einen Apparat empfohlen, über welchen ich in dieser Zeitschrift **19,** 60 berichtet habe. R. Schiff**) fand nun beim Arbeiten mit demselben einige Schwierigkeiten, die namentlich durch das hakenförmig gekrümmte Capillarröhrchen veranlasst wurden. Er schlägt deshalb vor, ein kleines Fläschchen mit engem, eingetheiltem Hals anzuwenden, welches mit der Flüssigkeit so weit gefüllt wird, dass beim Erhitzen der Meniscus sich innerhalb der Eintheilung des Halses befindet. Dann hängt man das Fläschchen in ein Gefäss, in dem etwas von derselben Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird, so ein, dass es von den Dämpfen ganz umspült wird. Ist man sicher, dass es die Siedetemperatur angenommen hat, so liest man den Stand der Flüssigkeit ab, nimmt das Fläschchen aus dem Dampfbade heraus und wägt es. Durch vorherige Quecksilberwägung bei 0^0 ist das Volumen des Gefässes und der zwischen den Theilstrichen eingeschlossenen Stücke des Halses bekannt und man kann demnach unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases das von der Flüssigkeit im Momente des Herausnehmens eingenommene Volumen leicht berechnen.

Einen Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen gibt F. Stolba***) an. Ich muss mich bezüglich desselben mit dem Hinweis auf das Original begnügen.

*) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **2,** 77.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14, 2761.

***) Chem. Centralbl. [3 F.] **11,** 773.

Eine neue Gasgebläselampe hat T. T. Morrell*) construirt. Der untere Theil derselben ist ganz wie bei den gewöhnlichen Bunsen'schen Brennern eingerichtet. Die Mischröhre (aus welcher sonst einfach die Flamme brennt) mündet in ein kleines Centrifugalgebläse, welches durch eine beliebige kleine Kraft getrieben wird und eine sehr vollständige Mischung von Luft und Gas bewirkt. Die Austrittsröhre kann nun je nach Belieben vertical, schief oder horizontal gestellt werden. Durch Aufsetzen verschiedener Spitzen kann man die Flamme bald breit und zum Glühen geeignet, bald spitz machen, so dass sie eine Löthrohrflamme ersetzt. Im letzten Falle ist es auch durch Verringerung des Luftzutritts möglich, eine Reductionsflamme zu erzeugen. Fig. 13 gibt ein Bild von der Einrichtung der Lampe.

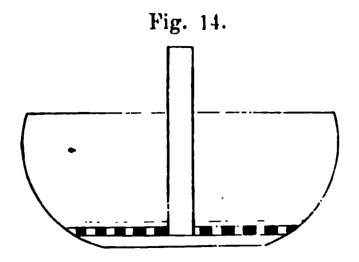
Fig. 13.



Eine Modification des Weber'schen Quecksilber-Destillationsapparates **) hat Arthur W. Wright***) angegeben; ich kann auf dieselbe hier nur aufmerksam machen.

Einen Saugfiltrirapparat empfiehlt P. Casamajor †). Derselbe ist in Fig. 14 abgebildet und besteht aus einer siebförmig durchlöcherten Platinscheibe, an welche in der Mitte ein Rohr angesetzt ist, das mit der Saugpumpe in Verbindung gebracht wird. Auf die Scheibe wird oben ein Papierfilter oder eine Asbestschicht flach auf-

Fig. 14.



*) New Remedies **10**, 101.
) Vergl. diese Zeitschrift **20, 407.
***) Chem. News **44**, 311.
†) Chem. News **45**, 148.

gelegt und die Scheibe in eine Platinschale eingesetzt, so dass sie mit ihrem Rande die Schalenwände nahe am Boden ringsum berührt. Nun bringt man die zu filtrirende Flüssigkeit in die Schale, der Niederschlag bleibt auf der Scheibe, die Flüssigkeit wird durch das verticale Rohr abgesaugt. Man trocknet nun die Schale sammt Scheibe und Niederschlag und wägt. Nach Abzug des vorher bestimmten Gewichts des leeren Apparates ergibt sich die Menge des Niederschlages.

Der Apparat hat demnach denselben Zweck, wie ausser vielen anderen z. B. die von Gooch oder von J. de Mollins *) angegebenen Vorrichtungen, scheint mir aber viel weniger geeignet zu sein, da einmal die unter der Scheibe stets in der Schale bleibende Flüssigkeitsmenge das Trocknen sehr verzögert, und weil sodann die Gefahr nahe liegt, dass zwischen der Scheibe und der Schalenwand Theilchen des Niederschlages hindurchgehen und mit abgesaugt werden. Diese Uebelstände kommen daher, dass die Flüssigkeit nach oben abgesaugt wird, wie bei dem Carmichael'schen Apparate. **) Es ist dies aber nur da von Vortheil, wo man die Flüssigkeit von einem unten befindlichen Niederschlag trennen will, während Casamajor die Flüssigkeit mit dem Niederschlag über die Scheibe bringt.

Eine etwas andere Vorrichtung, die Casamajor ***) gleichfalls empfiehlt, besteht in der Combination des von J. Creagh Smith †) vorgeschlagenen Filtrirscheibchens mit einem gewöhnlichen Trichter. Statt Asbest bringt Casamajor eine Filtrirpapierscheibe über den kleinen Siebboden und kleidet für manche Zwecke die oberen Trichterwandungen mit einem gewöhnlichen, unten abgeschnittenen Papierfilter aus.

Ein einfacher Hahn für chemische Apparate, welchen Edw. Hart ††) angegeben hat, besteht aus zwei in einander geschobenen Glasröhren, welche durch ein über beide gezogenes Stückchen Kautschukschlauch verbunden sind. Das in die weitere Röhre hineinragende Ende des engeren Rohres ist zugeschmolzen. In einiger Entfernung davon ist in dieses engere Rohr eine seitliche Oeffnung eingefeilt. Zieht man dieses engere Rohr so weit aus dem weiteren heraus, dass die Oeffnung von dem Kautschukschlauch verschlossen wird, so sind die

*) Diese Zeitschrift **19**, 333 und 334.
) Diese Zeitschrift **10, 82 und **18**, 459.
***) Chem. News **46**, 8.
†) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 552.
††) Pharm. Centralhalle [N. F.] **2**, 397.

beiden Röhren von einander abgeschlossen; schiebt man es dagegen so weit hinein, dass die Oeffnung sich im Innern des weiten Rohres befindet, so communiciren beide Röhren zusammen. *)

Ein Wasserbad mit constantem Niveau **) hat Fr. Schimmel ***) angegeben. Dasselbe besteht aus einem Kochgefässe von der gewöhnlichen Form der Wasserbäder, welches mit einem oben verschliessbaren Vorrathsgefäss mittelst zweier Röhren in der Art in Verbindung gebracht ist, wie sie bei Vorrichtungen zum continuirlichen Auswaschen von Niederschlägen üblich ist. Es kann dann, so lange das in den oberen Theil des Vorrathsgefässes führende Rohr an seinem in das Wasserbad tauchenden Ende noch von Wasser bedeckt ist, keine Luft in das Vorrathsgefäss eindringen und auch demnach kein Wasser ausfliessen, was sofort stattfindet, wenn durch Verdampfen das Niveau unter die Oeffnung des erwähnten Rohres sinkt.

Eine etwas andere Modification, bei der nur ein Verbindungsrohr mit einer seitlichen Oeffnung vorhanden ist, scheint weniger sicher zu functioniren.

Graphitbäder an Stelle von Sandbädern zu verwenden empfiehlt Fr. Stolba †), da der schuppige Graphit die Glasgefässe nicht ritzt und ein Erhitzen auf höhere Temperaturen leichter erreichen lässt.

Auf ein Sicherheitsrohr für Gasentwicklungsflaschen, welches F. Bellamy ††) angegeben hat, kann ich hier nur aufmerksam machen.

Zur Conservirung von Gegenständen aus vulcanisirtem Gummi empfiehlt Walther Hempel †††) dieselben in Exsiccatoren oder in grossen Glasbüchsen aufzubewahren, in denen sich ein offenes Gefäss mit Petroleum befindet. Auch schon ein einfaches Aufbewahren in hermetisch schliessenden Gefässen conservirt den Kautschuk wesentlich, während ein Aufheben in hölzernen Kästen oder an Orten, wo die Kautschukgegenstände dem Lichte ausgesetzt sind, von dem Verfasser

---

*) Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift **18**, 258.

) Bezüglich anderer Wasserbäder mit constantem Niveau vergl. diese Zeitschrift **10, 88; **11**, 189, 305, sowie R. Fresenius, Anleitung zur quantitat. chem. Analyse 6. Aufl. Bd. I p. 79.

***) Dingler's pol. Journ. **244**, 150.

†) Chem. Centralblatt [3. F.] **13**, 227.

††) Journ. de pharm. et de chim. [5.] **5**, 508. — Chem. Centralblatt [3. F.] **13**, 420.

†††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 914.

als unzweckmässig bezeichnet wird. Den Vorschlägen liegt der Gedanke zu Grunde, dass das Hartwerden des Kautschuks von der Verdunstung der beim Vulcanisiren angewandten Lösungsmittel kommt und dass sich eine solche Verdunstung auf die angegebene Art am besten verhindern lässt. Schon hart gewordene Gegenstände kann man durch kürzere Aufbewahrung in Schwefelkohlenstoffdampf wieder weich machen, dann bewahrt man sie, wie oben angegeben, über Petroleum. Stopfen sollen in dieser Weise wieder ganz brauchbar werden, Schläuche nur, wenn sie noch nicht so hart geworden sind, dass sie Risse bekommen haben.

E. Johanson *) empfiehlt die Kautschukgegenstände in verschlossenen Kästen aufzubewahren, in welchen sich ein mit einer feinen Oeffnung versehenes, Ammoniak enthaltendes Gefässchen befindet.

Zur Herstellung einer haltbaren Stärkelösung für die Jodometrie empfiehlt Alex Müller **) die Stärke mit starker Aetzkalilauge zu verreiben, wodurch sie bekanntlich rasch aufquillt. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine allmählich ganz klar werdende Lösung, die sich Jahre lang halten soll. Beim Gebrauch muss man nur darauf achten, dass die zu titrirende Flüssigkeit stets einen geringen Säureüberschuss enthält.

Zur Herstellung einer haltbaren Lackmustinctur ist ohne Angabe des Autors in der Pharmaceutischen Centralhalle ***) empfohlen, Lackmustinctur, die genau nach Mohr's Vorschrift bereitet ist, bei 90° zur Trockne einzudampfen und den Rückstand in etwas Glycerin zu lösen. Bei der Verwendung taucht man einen Glasstab in die Lackmustinctur und rührt mit diesem dann die zu färbende Flüssigkeit um.

Um Zink von einem Arsengehalt zu befreien, schlägt Selmi †) vor, es in einem Tiegel zu schmelzen und ein Stück Salmiak einzutauchen. Hierdurch soll sich alles Arsen in Form von Arsenchlorür verflüchtigen.

Zur Darstellung kupferfreien Silbernitrats aus kupferreichen Silberlegirungen ist unter der Chiffre J. W. aus Zechnitz ††) empfohlen, die Legirung in Salpetersäure zu lösen, zur Trockne einzudampfen, den

*) Pharmaceut. Zeitschrift für Russland **21**, 328.
) Landw. Versuchs-Stationen **27, 340.
***) Pharmaceut. Centralhalle [N. F.] **3**, 171.
†) Eco indust. **2**, 352; Chemiker-Zeitung **5**, 934.
††) Repertorium d. analyt. Chemie **1**, 142.

Rückstand zu schmelzen und dann so lange unter Umrühren reducirtes Silber (aus Chlorsilber, es braucht nicht rein zu sein) zuzusetzen, als ein Aufbrausen bemerkbar ist. Es wird dadurch sämmtliches Kupfer ausgeschieden und durch Silber ersetzt, so dass, wenn man den erkalteten Schmelzkuchen in Wasser löst, das Kupfer gemengt mit etwas im Ueberschuss zugesetztem Silber zurückbleibt, während aus der Lösung reines salpetersaures Silberoxyd krystallisirt. Das bei dem Kupfer bleibende Silber kann man leicht als Chlorsilber wieder abscheiden.

Zur Schwefelwasserstoffentwicklung ist schon öfters die Einwirkung des Schwefels auf Paraffin und ähnliche Körper beim Erhitzen vorgeschlagen worden.*) A. Lidoff**) empfiehlt statt Paraffin die flüssige Oleonaphta anzuwenden und zwar in folgender Weise. Ein langhalsiger, etwa $^1/_4$ Liter haltender Kolben wird mit Schwefel beschickt und mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, dessen eine Bohrung das Gasableitungsrohr trägt, während durch die andere eine enge, bis in den Bauch des Kolbens führende Röhre geht. Diese ist durch ein mit einem Schraubenquetschhahn versehenes Stückchen Kautschukschlauch mit einem engen, in das Gefäss mit Oleonaphta tauchenden Heber verbunden. Man erhitzt nun, bis der Schwefel zu sublimiren beginnt und lässt dann durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes die Oleonaphta langsam (3—5 Tropfen in der Minute) eintreten. Man soll dann eine rasche und regelmässige Entwicklung von Schwefelwasserstoff erhalten.

Die Haltbarkeit titrirter Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und Kali unter verschiedenen Umständen hat Spencer Umfreville Pickering***) studirt. Aus seinen Versuchen ergibt sich, dass die Haltbarkeit im Dunkeln oder in einer blauen Flasche grösser ist, als beim directen Zutritt des Lichtes. Der Zusatz einer kleinen Menge von Kali wirkt günstig auf die Haltbarkeit, während der von Rose†) empfohlene Zusatz von kohlensaurem Ammon nach den Angaben des Verfassers die Haltbarkeit eher vermindern wie vermehren und ausserdem die Genauigkeit der Titrirung beeinträchtigen soll.

*) Vergl. diese Zeitschrift **20,** 267.

) Chem. Centralblatt [3. F.] **13, 22.

***) Chem. News **44,** 277.

†) Im Original ist Rose angegeben, in dem Rose'schen Handbuche findet sich diese Angabe jedoch nicht. Dagegen hat Fr. Mohr (diese Zeitschr. **14,** 79) den Zusatz von kohlensaurem Ammon empfohlen.

Die verschiedenen Vorschriften zur Darstellung und Anwendung von Molybdänlösung hat Kupferschläger*) verglichen und zum Theil geprüft und kommt dabei im wesentlichen zu folgenden Resultaten. Die verschiedenen Arten der Bereitung saurer Lösungen von molybdänsaurem Ammon liefern sämmtlich bei richtiger Ausführung klare Lösungen, die jedoch immer nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag von Molybdänsäure fallen lassen.**) Dieser Niederschlag bildet sich um so rascher und ist um so beträchtlicher, je concentrirter und saurer die Lösung ist. Aus diesem Grunde räth der Verfasser überhaupt davon ab, die zum Aufbewahren bestimmte Lösung des molybdänsauren Ammons von vornherein anzusäuern. In Bezug auf die Anwendung der sauren Lösung empfehlen manche die zu untersuchende Lösung in die überschüssige Molybdänlösung zu giessen, andere umgekehrt zu verfahren. In beiden Fällen muss man längere Zeit stehen lassen und darf die Temperatur nicht über 40° steigern. Der Verfasser zieht deshalb als rascher ausführbar die Art des Verfahrens vor, bei der man in die stark sauere Lösung der zu untersuchenden Substanz eine wässrige Lösung von molybdänsaurem Ammon eingiesst und zum Sieden erhitzt. Diese Art der Anwendung setzt aber völlige Reinheit des molybdänsauren Ammons voraus. Namentlich muss es frei sein von Phosphorsäure, Arsensäure und Kieselsäure und, je nachdem die Flüssigkeit durch Salzsäure oder Salpetersäure sauer ist, von Blei, Silber, Zinn und Antimon. Auch organische Substanzen, zumal Weinsteinsäure***), dürfen nicht zugegen sein. Die Gegenwart von organischen Materien, sowie von den erwähnten Metallen, ist übrigens ebenso auch bei der Anwendung vorher saurer Molybdänlösung störend.

Dass bei Anwendung von Salzsäure zum Ansäuern eine weniger grosse Empfindlichkeit der Reaction eintritt, ist in der Abhandlung nicht angegeben, vielmehr ist sie überall als statt Salpetersäure anwendbar angenommen. Nach den Versuchen von R. Fresenius†) ist jedoch

*) Bull. de la société chimique de Paris **36**, 644.

) Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift **15, 290 und **16**, 52.

***) Die in der Originalabhandlung sich findende Angabe, dass ein Zusatz von Weinsteinsäure von R. Fresenius empfohlen worden sei, beruht, wie die Redaction der Bulletins de la société chimique in der folgenden Nummer berichtigend mittheilt, auf einem Irrthum. (Vergl. auch Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin **15**, 331.)

†) Diese Zeitschrift **8**, 446.

die Salzsäure stets von nachtheiligem Einfluss und verhindert, wenn sie in grösserer Menge vorhanden ist, die Ausfällung kleinerer Mengen des Niederschlages vollständig.

Ueber die Darstellung der Bromwasserstoffsäure und ihre Anwendung in der analytischen Chemie hat August Harding*) Mittheilungen gemacht. Die Darstellungsmethode beruht darauf, dass man Bromdampf und Wasserstoff zusammen über glühendes Platin leitet, wobei sie sich direct vereinigen. Der im Original abgebildete Apparat besteht aus einer Hebervorrichtung, durch welche das Brom in eine lange Glasröhre fliesst, die von einem weiteren, mit heissem Wasserdampf erfüllten Rohre umgeben ist, und in der es so in Dampf verwandelt wird. In dasselbe Rohr wird auch der Wasserstoff eingeleitet. Nachdem sich dieser mit dem Bromdampf gemischt hat, wird das Gasgemenge durch ein erhitztes Platinrohr, das noch eine Schicht Platinmohr enthält, geleitet. Dann geht es durch zwei etwas Wasser enthaltende Waschflaschen und ein mit Antimon gefülltes Rohr, welches etwa ungebundenes Brom zurückhält, in die Absorptionsgefässe, die Wasser enthalten. Selbstverständlich sind die einzelnen Theile des Apparates an den Stellen, wo Kautschuk- oder Korkstopfen angegriffen würden, durch Glasschliffe verbunden.

Zur Herstellung ganz reiner Säure empfiehlt der Verfasser den Bromdampf, ehe er mit dem Wasserstoff in Berührung kommt, über glühendes Manganoxyd zu leiten, welches die stets im käuflichen Brom enthaltenen organischen Substanzen zerstört. Man soll mit dem Apparate in einer Stunde etwa 1 *kg* concentrirter Säure darstellen können, deren Kosten nur $^1/_6$ des Handelspreises betragen.

Die Bromwasserstoffsäure lässt sich wegen ihrer energischen Wirkung auf viele Körper häufig mit Vortheil als Reagens anwenden. Sie löst schon bei mässiger Concentration alle künstlichen und natürlichen einfachen Schwefelmetalle auf. Quecksilber, Kupfer und Blei löst sie unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Die concentrirte Säure löst ganz bedeutende Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd, das beim Verdünnen mit Wasser wieder niederfällt.

Vor allem eignet sich aber auch die Bromwasserstoffsäure zur Schwefelbestimmung. Die Bromwasserstoffsäure führt nämlich bei Gegenwart von amalgamirten Kupferstückchen Schwefel, der in freiem Zu-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft z. Berlin **14**, 2085.

stande oder in Form von Schwefelmetallen vorliegt, in Schwefelwasserstoff über, welcher — wenn keine Kohlensäure vorhanden ist — durch Chlorcalcium getrocknet und in einem gewogenen Natronkalkrohr absorbirt werden kann. Harding wendet als Entwicklungsgefäss ein langhalsiges cylindrisches Gefäss an, in welches eine Trichterröhre mit Glashahn zum Eingiessen der Bromwasserstoffsäure und ein enges, mit einem Wasserstoffapparat zu verbindendes Glasröhrchen eingeschmolzen sind. In den Hals ist eine Péligot'sche Kugelröhre eingeschliffen, die mit Wasser gefüllt wird, das die überschüssige Bromwasserstoffsäure zurückhalten soll. An diese Kugelröhre schliesst sich dann das Chlorcalciumrohr und an dieses das Natronkalk und etwas Chlorcalcium enthaltende Absorptionsrohr an.*) In das Entwicklungsgefäss bringt man mit Quecksilber überzogene Kupferdrahtstückchen, dann die in eine Stanniolkapsel eingeschlossene, abgewogene, feingepulverte Substanz, dann wieder eine grössere Schicht amalgamirten Kupferdrahts.

Nun setzt man das Entwicklungsgefäss mit den Reinigungs- und Absorptionsröhren in Verbindung und leitet einen Wasserstoffstrom durch den ganzen Apparat. Während dieses Durchleitens erwärmt man das Wasser in der Kugelröhre, um die Luft aus demselben zu entfernen. Dann mässigt man den Wasserstoffstrom und lässt concentrirte Bromwasserstoffsäure einfliessen. Es tritt sofort eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, die Stanniolkapsel löst sich auf, die Substanz wird in der ganzen Flüssigkeit umhergewirbelt und löst sich ziemlich rasch. Dann erhitzt man das Entwicklungsgefäss und die Kugelröhre mit Wasser bis zum Sieden des Inhalts, um ein Zurückhalten von Schwefelwasserstoff zu verhindern, leitet noch einige Zeit Wasserstoff hindurch und wägt das Absorptionsrohr.**)

*) Zur Verbindung dieser beiden Röhren unter einander, sowie mit dem Wasser enthaltenden Rohre gibt Harding gleichfalls Glasschliffe an; doch können ebenso gut Korkstopfen verwandt werden, da ein schädlicher Einfluss von Bromwasserstoffsäure nicht möglich ist. Könnte überhaupt Bromwasserstoffsäure noch weiter als in das Wasserrohr gelangen, so wäre die ganze Methode natürlich völlig unbrauchbar. W. F.

**) Zur Wägung vor der Absorption muss das Rohr entweder ebenfalls mit Wasserstoff gefüllt sein, oder es muss nach dem Versuch der Wasserstoff wieder durch Luft verdrängt werden. W. F.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Zum Nachweis des Kohlenoxyds hat J. v. Fodor*) mit neutraler Palladiumchlorürlösung**) getränktes schwedisches Filtrirpapier empfohlen. Eine eintretende schwarzgraue Färbung des Papiers soll die Gegenwart von Kohlenoxyd anzeigen, doch erwähnt v. Fodor, dass Schwefelwasserstoff und Ammoniak eine ebensolche Schwärzung verursachen.

R. Böttger***) hat bereits früher mitgetheilt, dass mit säurefreier Palladiumchlorürlösung getränkte Baumwollen- oder Leinenstreifen von Kohlenoxyd, Sumpfgas, Aethylen, Wasserstoff, demgemäss auch Leuchtgas geschwärzt, aber von Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und schwefliger Säure nicht verändert werden.

Schneider†) bestätigt die Angaben Böttger's und erweitert sie dahin, dass ausserdem Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ozon Palladiumchlorürpapier schwärzen, dagegen Chlor, Cyanwasserstoffsäure, salpetrige Säure und Ammoniak keine Veränderung hervorrufen.

Die Beobachtungen Schneider's stehen mit denen v. Fodor's bezüglich der Einwirkung des Ammoniaks auf Palladiumchlorürpapier in Widerspruch. Jedenfalls kann man das Palladiumchlorür nur mit Vorsicht als qualitatives Reagens auf Kohlenoxyd benutzen.

Zur Bestimmung der Chloralkalien neben grossen Mengen schwefelsaurer Magnesia. Nach H. Precht und B. Wittjen††) lässt sich die Abscheidung der Magnesia in kurzer Zeit durch Glühen mit organischer Substanz (Stärkemehl) bewirken. Aus der geglühten Masse können die gebildeten Schwefelalkalien leicht ausgelaugt werden, während die entstandene Magnesia im Rückstande verbleibt.

Der Nachweis des Ammoniaks mit Nessler'schem Reagens soll nach den Angaben von Otto Grothe und L. H. Friedburg†††)

*) Deutsche Vierteljahresschrift f. öff. Gesundheitspflege **12**, 377. — Vergl. auch diese Zeitschrift **20**, 574.

**) 0,0002 *g* Palladiumchlorür in 100 *cc* Wasser.

***) Polytechn. Notizblatt **14**, 102.

†) Repertorium d. analyt. Chemie **1**, 54.

††) Repertorium d. analyt. Chemie **1**, 354.

†††) Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung **2**, 514.

nicht gelingen, wenn die zu prüfende Lösung neben Ammoniak gewisse Mengen Chlormagnesium enthält.

Zur Bestimmung des Lithiums neben grossen Mengen von Chlorkalium und Chlornatrium*) übergiesst W. F. Gintl**) das Gemenge der trockenen Chloride mit der 4—5fachen Menge concentrirter Salzsäure und erwärmt etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade unter Ersatz der verdunsteten Säure. Sodann lässt er erkalten, decantirt die Lösung durch ein Glaswollfilter, welches vorher wiederholt mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen worden war, behandelt den Rückstand nochmals mit der 3—4fachen Menge concentrirter Salzsäure in der Wärme und wiederholt diese Operation nach Decantation der erkalteten Lösung ein drittes mal, um endlich die ganze Salzmasse auf das Filter zu bringen und auf demselben mit Salzsäure so lange zu waschen, bis ein Tropfen der ablaufenden Lösung mit Hülfe des Spectralapparates kein Lithium mehr erkennen lässt. Die so erhaltene Lösung verdampft man in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis auf $^1/_{20}$ ihres ursprünglichen Volumens, setzt dann etwa die 3fache Menge concentrirter Salzsäure zu und trennt unter Benutzung eines Glaswollfilters von dem nun abermals ausgeschiedenen Chlornatrium und Chlorkalium; das Salzgemenge wäscht man mit möglichst wenig Salzsäure bis zum Verschwinden der Lithiumreaction aus. Die erhaltene Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen der Salzsäure einen Rückstand, welcher alles Lithium neben wenig Kalium und noch weniger Natrium enthält. In diesem Rückstande kann das Lithium leicht als basisch phosphorsaures Lithion in gewohnter Weise***) bestimmt werden.

Die Löslichkeit der kohlensauren Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser in Bezug auf ihre Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur haben P. Engel und J. Ville†) bestimmt. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

*) Vergl. diese Zeitschrift **15**, 225.

) Berichte der österreichischen Gesellschaft für chemische Industrie, 1880 p. 106; Dingler's polyt. Journal **240, 83.

***) Vergl. R. Fresenius, quant. Analyse 6. Aufl., Bd. 1, p. 227 u. 228.

†) Compt. rend. **93**, 340.

Druck.	Temperatur.	MgO, CO_2 gelöst in 1 *l* kohlensäurehaltigem Wasser.	Druck.	Temperatur.	MgO, CO_2 gelöst in 1 *l* kohlensäurehaltigem Wasser.
1,0 Atm.	19,5°	25,79 *g*	751 *mm*	13,4°	28,45 *g*
2,1 «	19,5°	33,11 «	763 «	19,5°	25,79 «
3,2 «	19,7°	37,3 «	762 «	29,3°	21,945 «
4,7 «	19,0°	43,5 «	764 «	46,0°	15,7 «
5,6 «	19,2°	46,2 «	764 «	62,0°	10,35 «
6,2 «	19,2°	48,51 «	765 «	70,0°	8,1 «
7,5 «	19,5°	51,2 «	765 «	82,0°	4,9 «
9,0 «	18,7°	56,59 «	765 «	90,0°	2,4 «
			765 «	100,0°	0,0 «

Zur Aufschliessung des Chromeisensteines *) wurde von H. Schwarz**) empfohlen, in einem Silbertiegel Kalihydrat zu schmelzen, die feingepulverte Substanz in die Schmelze einzutragen und, wenn diese von dem geschmolzenen Kalihydrat vollständig benetzt ist, weiter kleine Stücke chlorsauren Kalis zuzufügen. Die Methode fand keine Aufnahme, da der Silbertiegel bei einer derartigen Schmelze stark angegriffen und leicht schadhaft wird.

Es ist nun neuerdings wieder von Pellet, sowie von H. N. Morse und W. C. Day das Aetzkali als Aufschliessungsmittel für Chromeisenstein vorgeschlagen worden.

Pellet***) theilt mit, dass sich das Mineral aufschliessen lasse, wenn man es, feingepulvert, in die zwanzigfache Menge in einer Silberschale geschmolzenen Aetzkalis oder Aetznatrons eintrage und die Masse unter zeitweisem Umrühren mit einem Platindraht ungefähr eine Stunde im Fluss erhalte. Nach den Angaben des Verfassers werden jedoch durch einmaliges Schmelzen nur etwa 80—90 % der angewandten Substanz aufgeschlossen, so dass stets eine Wiederholung der Operation erforderlich ist, weshalb das eben besprochene Verfahren in Bezug auf Einfachheit der Ausführung den Methoden Blodget Britton's und Anderer nachsteht.

*) Vergl. diese Zeitschrift **1**, 496; **3**, 401; **7**, 463; **9**, 71 und 487; **12**, 189; **13**, 86; **15**, 187; **17**, 249 und 514; **18**, 126 und 498; **20**, 113.

) Liebig's Ann. d. Chem. **69, 212.

***) Le Technologiste, 19. Juin 1880. — Berg- und Hüttenm.-Ztg. **40**, 224.

Zur Bestimmung des Chroms im Chromeisenstein verfahren H. N. Morse und W. C. Day *) folgendermaassen:

6—10 *g* Kalihydrat werden in einem schmiedeisernen Tiegel, welcher die Form eines gewöhnlichen Porzellantiegels und etwa 100 *cc* Inhalt hat, geschmolzen, bis die Masse ruhig fliesst, und erkalten gelassen. Auf die Oberfläche der erstarrten Schmelze vertheilt man gleichmässig die feingepulverte Substanz, etwa 0,5 *g*, bringt zum Schmelzen und rührt häufig mit einem Eisenstab um. Nach 2—3 Stunden ist die Zersetzung beendet; man legt jetzt den Tiegel auf die Seite und steigert die Temperatur auf dunkle Rothgluth. Alles Chrom wird nun in Chromsäure umgewandelt, und ist nach 2—3 Stunden eine vollständige Oxydation erreicht. Behalten die Krusten im Tiegel dann noch eine grüne Färbung, so rührt diese von Mangan her.

Die abgekühlte Masse wird in heissem Wasser gelöst, die Flüssigkeit längere Zeit erhitzt, um das in Lösung übergegangene Eisen zu fällen, und im Filtrate nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure die Thonerde durch Zusatz von Ammon abgeschieden. In der thonerdefreien Lösung wird das chromsaure Kali reducirt, die Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure in den unlöslichen Zustand übergeführt, und bleiben nun im salzsauren Filtrate nur noch Chromoxyd und Magnesia zu trennen. Die Verfasser fanden es am zweckmässigsten, das Chromoxyd zunächst mit kohlensaurem Baryt zu fällen.

Die mitgetheilten Beleganalysen zeigen sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans. Das von A. Guyard **) herrührende, von R. Habich, ***) Cl. Winkler, †) Th. Morawski und Joh. Stingl ††) und J. Volhard †††) bearbeitete und abgeänderte Verfahren der Mangantitrirung empfiehlt C. G. Särnström §) in folgender modificirten Form.

Wenn man eine saure Lösung von Manganchlorür mit saurem kohlensaurem Natron übersättigt, so erhält man eine Lösung, welche

*) American Chemical Journal **3**, 163.

) Chem. News **8, 292. — Diese Zeitschrift **3**, 373.

***) Diese Zeitschrift **3**, 474.

†) Diese Zeitschrift **3**, 423.

††) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **18**, 96. — Diese Zeitschrift **18**, 471.

†††) Liebig's Ann. d. Chem. **198**, 318. — Diese Zeitschrift **20**, 271.

§) Jern-Kent. Ann. 1881, Heft 7. — Berg- und Hüttenm. Ztg. **40**, 425.

zwar von freier Kohlensäure sauer ist, aber auf Lackmuspapier, nach dem Trocknen desselben, schwach alkalisch reagirt und Chamäleonlösung mit grösster Leichtigkeit entfärbt. Die Reaction erfolgt nach der Formel:
$3(MnO, CO_2) + KO, Mn_2O_7 + 6HO = KO, HO, 2CO_2 + 5(MnO_2, HO) + CO_2$,
und kann zur Bestimmung des Mangangehaltes durch Titriren benutzt werden. Wie aus obiger Gleichung hervorgeht, erfordern drei Aequivalente Manganoxydul ein Aequivalent übermangansaures Kali.

Kommt Mangan neben Eisen vor, so soll die Methode gleichfalls anwendbar sein, vorausgesetzt, dass das Eisen als Oxyd in der Lösung zugegen ist. In letzterem Fall entsteht auf Zusatz von saurem kohlensaurem Natron ein Niederschlag, welchen man jedoch nicht abzufiltriren braucht, sondern dessen Vorhandensein im Gegentheil das Absitzen des bei der Titration sich bildenden Mangansuperoxydhydrates so sehr befördert, dass Särnström räth, eisenfreien Manganlösungen so viel reinen Eisenchlorids zuzufügen, dass Mangan und Eisen in gleichen Mengen sich in Lösung befinden.

Während der Titration muss man fleissig umrühren; bei grösserem Mangangehalte soll es zweckmässig sein, die Flüssigkeit auf 50° C. zu erwärmen. Tritt eine, auch bei längerem Umrühren nicht mehr verschwindende Rothfärbung ein, so ist der Endpunkt erreicht; die Farbe der Lösung bleibt dann nahezu 12 Stunden unverändert.

Zur Bestimmung des Mangans in Eisensorten übergiesst man in einem Becherglas 1 *g* gepulverten Eisens mit 20 *cc* Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und kocht, während man mit einem Uhrglas bedeckt hält, eine halbe Stunde lang. Die auf die Hälfte eingedampfte Flüssigkeit versetzt man mit wenigstens 5 *cc* Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., um das Eisen zu oxydiren und etwa vorhandene organische Verbindungen zu zerstören, erhitzt zum Kochen, dampft bis fast zur Trockne ein, fügt 5 *cc* Salzsäure zu und kocht nun so lange, als sich rothgelbe Dämpfe von Untersalpetersäure zeigen. Sind diese verschwunden, so prüft man die Flüssigkeit mit Hülfe von Ferridcyankalium, ob sie frei von Eisenoxydul ist, anderenfalls müsste die Behandlung mit 1 *cc* Salpetersäure wiederholt werden. Kieselsäure und Graphit sind nicht abzufiltriren, wenn man sie nicht bestimmen will, oder die Gefahr vorliegt, dass letzteren ein Humusstoff begleitet, oder eine ölartige, klebrige Verbindung sich an den Wänden des Becherglases abgesetzt hat.

Man dampft nun zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit 5 *cc* Salzsäure auf, erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen, um während des

Eintrocknens etwa gebildetes Manganchlorid zu Chlorür zu reduciren und verdünnt die Lösung auf ca. 100 *cc*. Zu derselben setzt man in kleinen Mengen und unter fleissigem Umrühren eine gesättigte Lösung von saurem kohlensaurem Natron, bis alles Eisen ausgefällt ist. Nach Aufhören der Kohlensäureentwickelung verdünnt man die Lösung auf ungefähr 200 *cc*, und ist sie nun zum Titriren fertig.

Titrirung des Eisens mit unterschwefligsaurem Natron. A. C. Oudemans jun. hat vorgeschlagen, das Eisen in der sauren Lösung des Chlorids, welcher man wenig Kupfervitriollösung und etwas Rhodankalium zugefügt hat, zu bestimmen, indem man eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, deren Gehalt bekannt ist, zufliessen lässt, bis die rothe Farbe des Eisenrhodanids verschwunden ist, und dann den Ueberschuss an zugesetztem unterschwefligsaurem Natron mit titrirter Jodlösung zurückmisst.*)

Alexander E. Haswell **) schlägt nun eine Abänderung dieser Methode vor, um einerseits die unter Umständen mögliche störende Abscheidung von Kupferrhodanür zu vermeiden, andererseits aber das Zurücktitriren mit Jodlösung zu umgehen. Nach seinen Erfahrungen soll nämlich die Jodamylumreaction häufig zu frühe eintreten, ehe noch alles Hyposulfit in tetrathionsaures Natron übergeführt ist. Der Verfasser erklärt dieses Vorkommen durch die Neigung des Kupferjodids in Jodür und freies Jod zu zerfallen und so vorzeitig eine Blaufärbung hervorzurufen, welche aber nach einiger Zeit wieder verschwindet, da das Jodür sich auf's Neue mit dem freien Jod zu Jodid vereinigt.

Haswell versetzt die mässig saure Eisenchloridlösung bei Gegenwart eines Kupferoxydsalzes mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von salicylsaurem Natron und reducirt mit unterschwefligsaurem Natron. Die tief violette Farbe der Lösung verblasst allmählich, um bei ganz geringem Ueberschuss des Reductionsmittels in farblos umzuschlagen. Das überschüssig zugefügte unterschwefligsaure Natron oxydirt er mit einer verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kali; hierbei wird die Reductionsgrenze scharf gekennzeichnet durch die mit der Oxydation einer minimalen Eisenmenge auftretende sehr schwach violette Färbung. Zu berücksichtigen ist, dass concentrirte Salzsäure die

*) Vergl. diese Zeitschrift **1**, 214; **6**, 129; **9**, 99 und 342; ferner R. Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. 1, p. 293.

) Dingler's polyt. Journal **240, 309.

durch Salicylsäure in Eisenchloridlösung entstehende Färbung aufhebt, diese aber bei mässigem Verdünnen mit Wasser in gleicher Stärke wieder hervortritt.

Zur Ausführung der Methode sind erforderlich:

1. Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, welche auf eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt gestellt wird;

2. eine Lösung von saurem chromsaurem Kali, welche ungefähr halb so stark ist wie die Lösung des unterschwefligsauren Natrons;

3. eine Kupferlösung, welche durch Auflösen von 2 *g* eisenfreiem Kupferchloridchlorammonium in 100 *cc* Wasser bereitet wird;

4. eine Lösung von salicylsaurem Natron, welche ungefähr 5 *g* des Salzes im Liter enthält.

Zur Titrirung des Eisens misst man 5 oder 10 *cc* der Eisenlösung in ein Kölbchen, säuert mit Salzsäure schwach an und versetzt mit 1—2 *cc* Kupferlösung und wenigen Tropfen der Auflösung von salicylsaurem Natron; sollte die sich ergebende Färbung nicht rein violett, sondern mehr olivenbraun sein, so verdünnt man mit etwas Wasser und fügt nun unterschwefligsaures Natron zu, bis die Lösung, wenn man mit dem Rücken gegen das Fenster gekehrt steht und durch die Flüssigkeit gegen ein Blatt weisses Papier sieht, vollkommen farblos erscheint. Oft kommt es vor, dass bei erneutem Zusatz von salicylsaurem Natron eine schwache Nachfärbung eintritt, die aber ein Tropfen unterschwefligsaures Natron wegnimmt. Beim Zurücktitriren des Reductionsmittels mit saurem chromsaurem Kali setzt man so lange tropfenweise zu, bis eine schwach violette Färbung entsteht, deren Farbenintensität mit derjenigen übereinstimmt, welche die Lösung vor dem Zufügen der letzten Tropfen unterschwefligsauren Natrons hatte. Da in der Regel nur sehr geringe Mengen sauren chromsauren Kalis verbraucht werden, so soll man bei Bestimmungen, die keine absolute Genauigkeit erfordern, das Zurücktitriren ganz umgehen können.

Die quantitativen Belege, welche der Verfasser mittheilt, sind höchst zufriedenstellend.

Eine Eisenlösung, die im Liter 11,714 *g* Eisen enthielt, ergab nach der besprochenen Methode 11,705, 11,701 und 11,754 *g* Eisen.

Ueber die Löslichkeit des Chlorsilbers und Bromsilbers in Wasser hat Josiah Parsons Cooke*) Mittheilungen gemacht,

*) Amer. Journ. of science **21**, 220. — Chem. News **44**, 234.

welche die bereits vorliegenden Beobachtungen von Stas über diesen Gegenstand bestätigen und erweitern.

Behandelt man frisch gefälltes, mit kaltem Wasser ausgewaschenes, flockiges Chlorsilber mit einer grösseren Menge kochend heissen Wassers, so gibt die klar abgegossene Flüssigkeit sowohl mit salpetersaurem Silberoxyd als mit Salzsäure einen Niederschlag, der von aufgelöst gewesenem Chlorsilber herrührt. Setzt man das Ausziehen des Chlorsilberniederschlags mit siedendem Wasser fort, so nimmt die Fähigkeit des Chlorsilbers sich aufzulösen in dem Maasse ab, als unter der Einwirkung des heissen Wassers das Chlorsilber in die körnige, krystallinische Modification übergeht, bis es schliesslich nach vollständiger Umwandlung sich als unlöslich erweist.

Von 1,4561 *g* Chlorsilber gingen unter Anwendung von 66 *l* heissen Wassers 0,2241 *g* in Lösung über.*)

Aber nicht nur in heissem sondern auch in kaltem Wasser ist das Chlorsilber löslich, wenn auch in bedeutend geringerem Grade. Bei langsamem Erkalten einer heiss gesättigten wässerigen Auflösung scheidet sich das Chlorsilber als körniges, fest anhaftendes Pulver aus, welches bei starker Vergrösserung als aus kleinen Würfeln bestehend erscheint.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in kochend heissem Wasser beträgt etwa 0,002 *g* im Liter. Ungefähr die Hälfte des in Lösung übergegangenen kann durch Zusatz von Salzsäure wieder gefällt, die ganze Menge jedoch nur durch Zufügen von salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen werden.

Wenn auch diese Löslichkeit des Chlorsilbers bei gewöhnlichen Bestimmungen nicht in Betracht kommt, muss sie doch, sofern äusserste Genauigkeit verlangt wird, berücksichtigt werden. Cooke empfiehlt in letzterem Fall dem zum Auswaschen bestimmten heissen Wasser salpetersaures Silberoxyd zuzufügen und zuletzt mit kaltem destillirtem Wasser die geringen Mengen salpetersauren Silberoxyds zu verdrängen. Nach den Versuchen des Verfassers ist Chlorsilber in einer kochenden Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche im Liter 0,1 *g* Salz enthält, völlig unlöslich.

---

*) Der verbleibende Rückstand hinterliess bei sofortigem Lösen in Ammoniak weniger als ein Milligramm metallisches Silber, welches dadurch entstanden sein soll, dass das heisse Wasser gleichfalls schwach reducirend auf Chlorsilber wirkt.

Cooke stellte weiter die Einwirkung fest, welche Salz- und Salpetersäure, in derselben Art wie salpetersaures Silberoxyd angewandt, ausüben. Er fand, dass während Zusatz von Salpetersäure selbst in grossen Quantitäten sich ohne Einfluss erwies, *) Zufügen weniger Tropfen Salzsäure die Löslichkeit des Chlorsilbers in heissem Wasser bedeutend herabminderte, ohne dieselbe jedoch vollständig aufzuheben.

Versuche über die Löslichkeit des Bromsilbers in Wasser ergaben, dass dieses in lauwarmem, sowie in kaltem Wasser völlig unlöslich, in heissem Wasser dagegen etwas löslich ist, doch in geringerem Maasse als das Chlorsilber in kaltem Wasser.

Zum Nachweis des Quecksilbers empfiehlt Biewend **) die zu untersuchende Substanz mit dem zweifachen Volumen fein zertheilten metallischen Kupfers ***) innig zu mischen, in ein Probirröhrchen von etwa 15 *mm* Weite zu bringen und eine spiegelblank polirte, an eine wellenförmig gebogene, stählerne Uhrfeder angenietete Goldplatte bis dicht über das Gemenge zu schieben. Die 1 *mm* dicke Platte wird durch die Elasticität der gegen die Wandungen der Röhre drückenden Feder in ihrer Lage festgehalten. Man erhitzt nun das Gemenge, während man das Probirröhrchen geneigt hält, vorsichtig nur von unten mittelst einer nicht zu grossen Flamme, steigert die Temperatur bis zum beginnenden Rothglühen und achtet wohl darauf, dass das Goldblech nicht zu heiss wird und übergrosse Quecksilbermengen nicht verflüchtigt werden; letztere würden ein Flüssigwerden und Abtropfen des gebildeten Amalgams verursachen. Falls die untersuchte Substanz bituminös war, wird die amalgamirte Goldplatte nach dem Herausnehmen, mit Alkohol abgewaschen, ehe man sie besichtigt.

Durch Ausglühen lässt sich das Amalgam leicht zerlegen, doch wird das Gold an den amalgamirt gewesenen Stellen stets matt. Um den ursprünglichen Glanz wieder herzustellen, legt man die Goldplatte auf eine ebene hölzerne Unterlage, befeuchtet sie mit einigen Tropfen Wasser und streicht sodann mit einer dicken, horizontal gehaltenen, stählernen Stricknadel einigemal darüber hin. Nachdem man so beide Seiten geglättet, kann man die Platte auf's Neue benutzen.

*) Vergl. diese Zeitschrift **1**, 217.

) Mittheilungen des berg- und hüttenmännischen Vereins Maja, 1880, p. 127. — Dingler's pol. Journ. **239, 301.

***) Durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit metallischem Eisen dargestellt.

Es sollen sich nach diesem Verfahren noch Quecksilbermengen von 0,08 *mg* mit Sicherheit erkennen lassen.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure mit Uranlösung. Die Differenzen, welche sich leicht bei der gewichts- und maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure ergeben, schreibt K. Broockmann*) dem Umstande zu, dass häufig bei der Stellung der Uranlösung eine ganz andere Menge Phosphorsäure titrirt wird, als bei den später ausgeführten Proben, und demnach in vielen Fällen der Verbrauch an Uranlösung bei der Stellung und den Proben verschieden ist. Diese Fehlerquelle soll sich eliminiren lassen, wenn man den Titer der Uranlösung nicht als constant, sondern als veränderlich betrachtet. Der Verfasser hat auf Grund seiner Versuche**) mit Lösungen von bekanntem Gehalt folgende Tabelle für die allgemein übliche Uranlösung***) ausgearbeitet:

Bei	dem	Verbrauche	von	cc	Uranlösung	entspricht	1 cc		
Bei	dem	Verbrauche	von 20	*cc*	Uranlösung	entspricht	1 *cc*	= 0,00498	*g* PO_5
«	«	«	« 21	«	«	«	1 «	= 0,00500	« «
«	«	«	« 22	«	«	«	1 «	= 0,00502	« «
«	«	«	« 23	«	«	«	1 «	= 0,00504	« «
«	«	«	« 24	«	«	«	1 «	= 0,00505	« «
«	«	«	« 25	«	«	«	1 «	= 0,00506	« «
«	«	«	« 26	«	«	«	1 «	= 0,00507	« «
«	«	«	« 27	«	«	«	1 «	= 0,00508	« «
«	«	«	« 28	«	«	«	1 «	= 0,005085	« «
«	«	«	« 29	«	«	«	1 «	= 0,005090	« «
«	«	«	« 30	«	«	«	1 «	= 0,005095	« «
«	«	«	« 31	«	«	«	1 «	= 0,005100	« «
«	«	«	« 32	«	«	«	1 «	= 0,005105	« «
«	«	«	« 33	«	«	«	1 «	= 0,005110	« «
«	«	«	« 34	«	«	«	1 «	= 0,005115	« «
«	«	«	« 35	«	«	«	1 «	= 0,005120	« «
«	«	«	« 36	«	«	«	1 «	= 0,005125	« «

*) Repert. der analyt. Chemie **1**, 212.

**) Broockmann versetzt hierbei die neutrale Lösung des Phosphats mit 12,5 *cc* der gebräuchlichen sauren Lösung von essigsaurem Natron, führt die Titration so aus, dass das Flüssigkeitsvolumen schliesslich 130 *cc* beträgt, und bedient sich zur Feststellung der Endreaction einer Lösung von 0,35 *g* gelben Blutlaugensalzes in 4,5 *cc* Wasser.

***) R. Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. 1, p. 411.

Bei dem Verbrauche von 37 *cc* Uranlösung entspricht 1 *cc* = 0,005130 *g* PO_5
« « « « 38 « « « 1 « = 0,005135 « «
« « « « 39 « « « 1 « = 0,005140 « «
« « « « 40 « « « 1 « = 0,005140 « «

Alexander E. Haswell*) hat in allerneuster Zeit, auf die Zweckmässigkeit der Tabelle Broockmann's hinweisend, dieselbe für den Verbrauch von 1—20 *cc* Uranlösung ergänzt und theilt folgende Werthe mit:**)

Bei dem Verbrauche von 1,2 *cc* Uranlösung entspricht 1 *cc* = 0,004167 *g* PO_5
« « « « 2,3 « « « 1 « = 0,004347 « «
« « « « 3,3 « « « 1 « = 0,004546 « «
« « « « 4,2 « « « 1 « = 0,004762 « «
« « « « 5,1 « « « 1 « = 0,004901 « «
« « « « 6,1 « « « 1 « = 0,004918 « «
« « « « 7,1 « « « 1 « = 0,004928 « «
« « « « 8,1 « « « 1 « = 0,004938 « «
« « « « 9,1 « « « 1 « = 0,004945 « «
« « « « 10,1 « « « 1 « = 0,004950 « «
« « « « 11,1 « « « 1 « = 0,004954 « «
« « « « 12,1 « « « 1 « = 0,004958 « «
« « « « 13,1 « « « 1 « = 0,004962 « «
« « « « 14,1 « « « 1 « = 0,004964 « «
« « « « 15,1 « « « 1 « = 0,004967 « «
« « « « 16,1 « « « 1 « = 0,004968 « «
« « « « 17,1 « « « 1 « = 0,004985 « «
« « « « 18,0 « « « 1 « = 0,005000 « «
« « « « 19,0 « « « 1 « = 0,005000 « «
« « « « 20,0 « « « 1 « = 0,005000 « «

Einen spectralanalytischen Nachweis des Chlors und des Broms***) hat Lecoq de Boisbaudran†) auf die Beobachtung gegründet, dass

*) Repert. d. analyt. Chemie **2**, 251; vom Verfasser eingesandt.

**) Haswell führt seine Versuche so aus, dass er der Lösung von bekanntem Gehalt an phosphorsaurem Natron 5 *cc* der sauren Lösung von essigsaurem Natron zufügt, auf 50 *cc* verdünnt und nun in gewohnter Weise mit Uranlösung titrirt.

***) Vergl. auch Alexander Mitscherlich: Ueber die Anwendung der Verbindungsspectren zur Entdeckung von Chlor, Brom und Jod in geringster Menge, diese Zeitschrift **4**, 153.

†) Compt. rend. **91**, 902.

das Funkenspectrum, welches eine Barytperle liefert, die nur sehr geringe Mengen Chlor oder Brom enthält, neben dem Spectrum des Baryts die verwaschenen, für das Chlor- resp. Brombaryum charakteristischen Linien zeigt.

Um die Prüfung vorzunehmen, bringt der Verfasser an die Oese eines Platindrahts 1 bis 2 *mg* reinen kohlensauren Baryt, schmilzt bei Weissgluth, befeuchtet mit einem Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit *), trocknet und erhitzt einen Augenblick bis zur beginnenden Rothgluth. Dem so vorbereiteten Platindraht nähert er einen zweiten auf 1 bis 1,5 *mm*, lässt den Funken überspringen und beobachtet nun mit Hülfe des Spectroskops.

Es sollen sich nach diesem Verfahren noch Mengen von $\frac{1}{3000}$ *mg* Chlor resp. Brom nachweisen lassen.

Eine Methode zur Bestimmung von Chlor-, Cyan-, Ferrocyan- und Rhodanwasserstoffsäure neben einander **) hat W. Borchers ***) mitgetheilt.

Sind Chlor-, Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure zugegen, so löst man 10—20 *g* des Salzgemenges und verdünnt die Lösung auf ein Liter. In einer Probe ermittelt man durch Titration mit Silberlösung die Gesammtmenge der drei Säuren; zu einer anderen fügt man die festgestellte, zur Fällung gerade ausreichende Menge Silberlösung und filtrirt den Niederschlag rasch ab.

Ein Auswaschen desselben ist nur erforderlich, wenn das Filtrat schwefelsaure Salze enthält. Man lässt den Niederschlag nicht trocknen, sondern setzt den Trichter mit Inhalt auf ein kleines Kölbchen, durchstösst das Filter mit einem dünnen, spitzen Glasstabe und spritzt den Niederschlag mit starker Salpetersäure von 1,37 bis 1,40 spec. Gew. ab. Den Kolbeninhalt erhitzt man zum Kochen und erhält bei dieser Temperatur, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, eventuell unter Ersatz der verdampften Salpetersäure. Sollten die rothen Dämpfe nach $^3/_4$ stündigem Kochen noch nicht verschwunden sein, was bei mitgerissenen Papiertheilchen sehr leicht vorkommen kann, so darf man die Zersetzung doch als beendet betrachten.

*) Die Lösung darf weder Salpetersäure noch Schwefelsäure enthalten.

) Vergl. K. Kraut, diese Zeitschrift **2, 243 und J. Volhard, diese Zeitschrift **18**, 281.

***) Repert. d. analyt. Chemie **1**, 130.

Der ungelöst gebliebene Niederschlag enthält alles Chlor als Chlorsilber, die durch Filtration davon zu trennende Lösung eine dem Rhodan aequivalente Menge schwefelsaures und eine dem Cyan äquivalente Menge salpetersaures Silberoxyd. Es bleiben somit im Filtrate die Bestimmungen der Schwefelsäure und des in Lösung übergegangenen Silbers auszuführen. Hierzu fand der Verfasser am zweckmässigsten, die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt zu fällen und in dem verdünnten resp. auch theilweise mit Alkali abgestumpften Filtrate das Silber zu titriren.

Man kann dann aus dem Gewicht des Chlorsilbers das Chlor, aus der gefundenen Schwefelsäure das Rhodan und aus der Differenz das Cyan berechnen. Ausserdem ergibt sich die zur Bindung des Rhodans und Cyans erforderliche Silbermenge auf zwei Wegen, einmal durch Subtraction der aus dem gewogenen Chlorsilberniederschlage berechneten Silbermenge von der zur Fällung sämmtlicher Säuren nöthigen, andererseits durch directe Titration des durch Salpetersäure in Lösung übergeführten Silbers.

Ist nun neben Chlor-, Rhodan- und Cyan- noch Ferrocyanwasserstoffsäure vorhanden, so bestimmt man in einer Probe durch Titration mit Silberlösung die Gesammtmenge der vier Säuren; sofern dies nach Volhard*) geschieht, darf man aber die als Indicator dienende Eisenoxydlösung erst nach vollständiger Ausfällung mit Silberlösung zufügen, da sich sonst Berliner Blau niederschlagen würde. In einer zweiten Probe fällt man das Ferrocyan mit einer sauren chlorfreien Eisenoxydsalzlösung, filtrirt und verfährt zur Bestimmung von Chlor, Rhodan und Cyan wie oben angegeben.

Die besprochene Methode soll in kurzer Zeit zuverlässige Resultate liefern.

Zur quantitativen Bestimmung der Chlorsäure reducirte C. Stelling**) dieselbe, indem er die Lösung des chlorsauren Alkalis mit einer hinreichenden Menge reinen Eisenvitriols versetzte, stark mit chlorfreier Kalilauge übersättigte, längere Zeit kochte und im Filtrate von dem entstandenen Eisenoxyduloxydhydratniederschlage nach Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor ermittelte.

R. Fresenius***) wies darauf hin, dass bei Anwendung des Verfahrens von Stelling es unbedingt erforderlich sei, sich durch Prüfung

*) Diese Zeitschrift **18**, 271.

) Diese Zeitschrift **6, 32.

***) Dessen quant. Analyse 6. Aufl., Bd. 1, p. 534.

eines aliquoten Theiles des Filtrats von der vollständigen Ueberführung des Chlorates in Chlorid zu überzeugen.

Fr. Becker *) bestätigt die Nothwendigkeit dieser Vorsichtsmaassregel; nach seinen Versuchen waren von 0,5 *g* chlorsaurem Kali nach zweistündigem Kochen nur 60 % und nach dreistündigem 70 % reducirt. Er empfiehlt folgende Modification der Methode von Stelling, bei welcher er die Reduction nicht in alkalischer, sondern in neutraler Lösung vor sich gehen lässt. 0,5 *g* des chlorsauren Alkalis werden in 50 *cc* Wasser gelöst, mit einer genügenden Menge Eisenvitriollösung und dann noch mit so viel Kalilauge versetzt, bis eben ein geringer Niederschlag von Eisenoxydulhydrat entsteht, und eine Viertelstunde gekocht. Die Reduction ist dann beendet; man filtrirt, säuert mit Salpetersäure an und bestimmt das Chlor in bekannter Weise.

Reines chlorsaures Kali ergab nach letzterem Verfahren 99,82 %.

Nach der Methode von T. E. Thorpe und Herbert Eccles**) — Reduction des chlorsauren Kalis mittelst des Gladstone-Tribe'schen Kupferzinkelementes — hat Becker etwas zu niedere, aber immer noch brauchbare Resultate erzielt. Er schreibt dies dem Umstande zu, dass die verkupferte Zinkfolie einen beträchtlichen Raum einnimmt und sich deshalb schwer auswaschen lässt. Durchaus zufriedenstellende Resultate erhielt Becker, als er statt verkupferter Zinkfolie Zinkstaub und wenige Tropfen Kupfervitriollösung anwandte. 0,5 *g* chlorsaures Kali, in 50 *cc* Wasser gelöst, wurden mit 10 *g* chlorfreiem Zinkstaub — viel weniger darf man nicht nehmen — und einigen Tropfen Kupfervitriollösung versetzt und 30 Minuten gekocht. Nach dem Filtriren und Ansäuern mit Salpetersäure wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Aus dem Gewicht des gefundenen Chlorsilbers berechnete sich ein Gehalt von 100,16 %.

Versuche, chlorsaure Salze in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung mit Zinkstaub zu reduciren, gaben nur in saurer Lösung zufriedenstellende Resultate.***) Jedoch hebt Becker hervor, dass man in saurer Lösung auf 0,5 *g* chlorsaures Kali 10 *g* Zinkstaub und so viel stark verdünnte Schwefelsäure anwenden müsse, dass sich alles Zink in der Kälte löst; die Analyse ergab 99,48 %.

---

*) Repert. d. analyt. Chemie **1**, 377.

) Journ. of the chem. soc. [new series] **14, 856. — Diese Zeitschr. **17**, 220.

***) Vergl. F. Fleissner, Monatshefte f. Chemie u. verw. Theile anderer Wissensch. **1**, 313. — Diese Zeitschrift **20**, 115.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure neben Salpetersäure durch Titration mit übermangansaurem Kali. *) Wenn man salpetrige Säure durch Versetzen der Lösung eines salpetrigsauren Salzes mit einer stärkeren Säure in Freiheit setzt, so muss man, um ein theilweises Zerfallen der salpetrigen Säure zu verhüten, sehr bedeutende Verdünnung**) herrschen lassen.

N. von Lorenz***), der gelegentlich seiner Arbeit »über die Einwirkung von metallischem Blei auf wässerige Bleinitratlösungen« zahlreiche Bestimmungen der salpetrigen Säure neben Salpetersäure ausgeführt hat, weist in Uebereinstimmung mit W. Kubel†) darauf hin, dass bei der nothwendigen, bedeutenden Verdünnung das übermangansaure Kali die letzten Antheile der salpetrigen Säure nicht mehr oxydire, die Methode folglich mit einem Fehler behaftet sei, wenn die Stellung des übermangansauren Kalis mittelst zu Oxydul gelösten Eisens oder Oxalsäure geschehe. Er empfiehlt nach dem Vorschlage F. Mohr's††) den Wirkungswerth der Chamäleonlösung so festzustellen, dass man reines salpetrigsaures Silberoxyd abwiegt, in einer entsprechenden Menge Wasser suspendirt, indifferente Salpetersäure zufügt und nun mit übermangansaurem Kali titrirt. Bei einer derartigen Titerstellung sollen sich sehr genaue Resultate erzielen lassen, wenn man weiter folgende Bedingungen einhält:

1. Am Schlusse jeder Bestimmung muss die Lösung, in welche man das übermangansaure Kali eintropfen lässt, annähernd dasselbe Volumen besitzen wie die Flüssigkeit, welche zur Titerstellung diente. Die Menge der nicht oxydirten Säure ist dann in beiden Fällen dieselbe und somit diese Fehlerquelle ausgeschlossen.

2. Die zu analysirende Substanz muss in solchen Quantitäten angewandt werden, dass sie ungefähr dieselbe absolute Menge salpetriger Säure enthält wie das zur Titerstellung verwandte salpetrigsaure Silberoxyd.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **1**, 426.

**) Auf einen Gewichtstheil wasserfreie salpetrige Säure sollen mindestens 5000 Theile Wasser vorhanden sein; vergl. R. Fresenius, quant. Analyse 6. Aufl., Bd. 1, p. 390.

***) Monatshefte für Chemie **2**, 815.

†) Journ. f. prakt. Chemie **102**, 229.

††) Dessen Lehrb. der Titrirmethode 5. Aufl., p. 209.

3. Es ist nothwendig, dass man sowohl bei der Titerstellung, als auch bei den Analysen so lange übermangansaures Kali zusetzt, bis der letzte Tropfen eine 5 Minuten dauernde hellrothe Färbung der Flüssigkeit bewirkt.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Die Absorptionsspectren einiger Flüssigkeiten, deren Färbung in letzter Zeit als charakteristisch für die Anwesenheit verschiedener Körper angegeben worden ist, hat C. H. Wolff*) mitgetheilt.

1. Hammarsten und Rolbert**) haben gezeigt, dass sich das Thymol noch in sehr geringen Mengen dadurch erkennen lässt, dass es beim Erwärmen mit Eisessig und concentrirter Schwefelsäure eine prächtig rothe Färbung hervorruft. Eine durch diese Reaction roth gefärbte Flüssigkeit zeigt nun, wie Wolff beobachtet hat, ein Absorptionsspectrum, das dem des Oxyhämoglobins sehr ähnlich ist, nur ist die Intensität der beiden Absorptionsbänder grade umgekehrt. Man erkennt nämlich ein breites dunkles Band, etwa bei der Fraunhofer'schen Linie E, welches sich von der Wellenlänge 495—560 erstreckt, und ein etwas schwächeres und schmäleres bei D.

Mit Hülfe eines Spectromikroskops lassen sich so noch die kleinsten Spuren von Thymol erkennen. Nach Wolff tritt die Färbung am schönsten auf, wenn man ein Krystallfragment Thymol in etwa 2 *cc* Eisessig löst, eine Spur essigsaures Eisenoxyd zusetzt, so dass der Eisessig strohgelb erscheint, ein gleiches Volumen concentrirte Schwefelsäure zufügt und allmählich erwärmt.

2. Die Angaben von Schack***) über das Absorptionsspectrum einer Flüssigkeit, die durch Einwirkung von Essigsäure auf Pfeffermünzöl blau gefärbt ist, bestätigt der Verfasser und gibt die Lage und Intensität der Absorptionsstreifen durch eine Abbildung wieder.

*) Repertorium der analytischen Chemie **2**, 55; vom Verfasser eingesandt.

) Vergl. diese Zeitschrift **21, 576.

***) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 576.

3. Die rothe Farbe, welche nach Lustgarten*) durch Einwirkung einer alkalischen Resorcinlösung auf Jodoform oder Jodoform bildende Substanzen entsteht, ist charakterisirt durch ein starkes Absorptionsband, das fast genau gleich dem stärkeren der beiden unter 1. beschriebenen Bänder ist.

Reactionen zum Nachweis von Naphtol, Chloroform und Jodoform, namentlich auch in thierischen Flüssigkeiten und Organen, hat Sigmund Lustgarten**) angegeben.

Wenn man Naphtol in starker Kalilauge löst, etwas Chloroform oder Chloralhydrat zusetzt und gelinde erwärmt, so nimmt die Flüssigkeit, selbst bei Anwesenheit nur sehr geringer Naphtolmengen, vorübergehend die Farbe des Berlinerblaus an. Der Verfasser hat auf diese Weise im Harn noch 0,016 *g* Naphtol nachweisen können. Dieselbe Reaction lässt sich auch umgekehrt sehr gut zum Nachweis kleiner Chloroformmengen anwenden.

Das Jodoform lässt sich leicht dadurch erkennen, dass es beim Erwärmen mit Phenolkalium oder Resorcinkalium Rosolsäure bildet, wodurch die Flüssigkeit eine rothe Farbe annimmt, die durch Zusatz von Säure verschwindet.***) Der Verfasser hat auf diese Weise im Harn noch 2, im Blut noch 4—5 *mg* nachgewiesen; unter günstigen Umständen kann man jedoch schon mit 0,2—0,3 *mg* die Reaction erhalten.

Diese Reaction eignet sich natürlich auch sehr gut zur Erkennung solcher Substanzen, welche bei der Einwirkung von Jod und Alkali Jodoform bilden (wie z. B. Aethylalkohol etc.). Sind dieselben in so kleiner Menge vorhanden, dass sich das gebildete Jodoform nicht mehr deutlich erkennbar oder auch gar nicht mehr ausscheidet, so kann man es häufig noch mit Hülfe der obigen Reaction entdecken.

Die Aepfelsäure kann man nach einer Mittheilung von Papasogli und Poli†) in ihren Lösungen dadurch erkennen, dass sie beim Kochen mit einigen Tropfen Schwefelsäure und ein wenig saurem chromsaurem Kali einen Geruch nach frischen Aepfeln entwickeln soll.

Die Verfasser benutzen diese Eigenschaft der Aepfelsäure, um den Niederschlag weiter zu prüfen, der durch Chlorcalcium in alko-

*) Vergl. den folgenden Artikel.

**) Anzeiger der k. k. Akademie in Wien 1882, p. 101.

***) Vergl. hierzu auch den vorhergehenden Artikel über Absorptionsspectra.

†) Zeitschrift d. österreichischen Apothekervereins **20**, 106.

holischer Lösung erzeugt wird, und welcher von den gewöhnlichen Säuren nur Aepfelsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure enthalten kann. Zersetzt man denselben, nachdem aller Alkohol entfernt ist, mit Schwefelsäure, filtrirt, setzt etwas saures chromsaures Kali zu und kocht, so wird die Flüssigkeit, wenn nur Bernsteinsäure vorhanden ist, gelb; ist nur Citronensäure, oder Citronensäure und Bernsteinsäure da, so färbt sich die Flüssigkeit grün, es entwickelt sich kein Geruch. Ist aber Aepfelsäure — allein oder neben einer der anderen Säuren — zugegen, so wird die Lösung grün und zeigt den charakteristischen Geruch.

Zur Erkennung tertiärer Alkohole lässt sich nach Carl Hell und Fr. Urech*) ihr Verhalten zu einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Brom benutzen, indem dieselben bei einfacher, einige Stunden andauernder Berührung das Bromür des Alkoholradicals, Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff bilden, welcher oxydirend auf den Schwefelkohlenstoff einwirkt, so dass, wenn man das Gemisch in viel Wasser giesst, sich in letzerem sofort Schwefelsäure in reichlicher Menge nachweisen lässt. Die primären und secundären Alkohole zeigen eine solche Einwirkung nicht, wohl aber wird, sowohl bei Anwesenheit von Wasser als auch von organischen Säuren, Schwefelkohlenstoff durch Brom oxydirt. Wenn der Versuch also beweisend sein soll, dürfen diese Körper nicht zugegen sein.

Ueber das Verhalten von Glukonsäure, Zuckersäure, Laktonsäure und Schleimsäure zu alkalischer Kupferlösung hat Heinrich Kiliani**) Versuche angestellt, aus denen sich ergibt, dass die genannten Säuren keine Reductionswirkung auf die Kupferlösung ausüben.

Das Saccharin, welches Péligot***) durch Einwirkung von Kalk auf Dextrose, Lävulose und auf das Gemisch beider, den Invertzucker, erhalten hat, ist von E. O. v. Lippmann†) in dem aus den Melassen bei dem Osmoseverfahren erhaltenen Zucker nachgewiesen worden. C. Scheibler††) hat das Saccharin einer genaueren Untersuchung unterworfen. Bezüglich der Art der Darstellung verweise ich auf das

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 1249.
) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **14, 2529.
***) Diese Zeitschrift **20**, 124.
†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 1826.
††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 2212.

Original. Die von Péligot angegebenen physikalischen Eigenschaften bestätigte Scheibler, den Schmelzpunkt bestimmte er zu 160—161°. Bezüglich der procentischen Zusammensetzung und somit auch der Formel und Auffassung des Saccharins stimmt jedoch Scheibler nicht mit Péligot überein. Er findet die Zusammensetzung nämlich nicht wie dieser $= C_{12} H_{22} O_{11}$, sondern $= C_6 H_{10} O_5$, es ist demnach kein dem Rohrzucker etc. analoger Körper, sondern das Anhydrid einer Säure von der Formel $C_6 H_{12} O_6$, die Scheibler Saccharinsäure nennt. Die Salze dieser Säure, welche nicht, wie Péligot angibt, schon durch Kohlensäure zersetzt werden, bilden sich, wenn man die Basen mit Saccharin kocht. Das specifische Drehungsvermögen des Saccharins fand Scheibler $[\alpha]_D = 93{,}8°$, also sehr ähnlich wie Péligot. Es ist dies Verhalten deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil, wie oben erwähnt, das Saccharin sich in manchen Zuckerarten findet und demnach bei der optischen Zuckerbestimmung einen störenden Einfluss ausüben kann. Ebenfalls sehr wichtig ist, dass die saccharinsauren Salze nicht rechts-, sondern linksdrehend sind. Nach ungefähren Bestimmungen von Scheibler ist das specifische Drehungsvermögen des Kalksalzes $[\alpha]_D = -5{,}7°$, des Natronsalzes $[\alpha]_D = -17{,}2°$

Léon Cuisinier*) hat die Zusammensetzung des Saccharins ebenfalls entsprechend der Formel $C_6 H_{10} O_5$ gefunden. Ausserdem hat er aus Maltose und aus Milchzucker einen gleich zusammengesetzten Körper dargestellt, der in vieler Hinsicht mit dem Saccharin aus Glykose übereinstimmt, aber doch nicht identisch mit demselben ist. Sein specifisches Drehungsvermögen ist in wässriger Lösung: $[\alpha]_D = 63°$.

Beim Lösen in concentrirter Essigsäure zeigt er ein specifisches Rotationsvermögen $[\alpha]_D = 73.5°$, während das gewöhnliche Saccharin unter diesen Umständen $[\alpha]_D = 106{,}30°$ ergibt.

Der neue Körper, das Malto-Saccharin oder Iso-Saccharin, ist ebenfalls das Anhydrid einer Säure und deren Salze zeigen, wie die der Saccharinsäure, Linksdrehung. Der Schmelzpunkt des neuen Körpers liegt bei etwa 95°.

Aus der aus Milchzucker erhaltenen Laktose entstand nicht der neue Körper, sondern das gewöhnliche Glyko-Saccharin.

*) Moniteur scientifique [3. sér.] **12**, 520.

Die angebliche Verzuckerung der Stärke durch Wasser bei hohem Druck ist nach F. Soxhlet*) auf die Einwirkung kleiner Mengen freier Säuren zurückzuführen, welche sich in der Kartoffel- und Weizenstärke immer finden.

Ueber das Colchicin und seine Zersetzungsproducte hat Johann Hertel**) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, aus der ich das analytisch Interessante herausgreifen will, während ich in Bezug auf die Darstellungsmethode auf das Original verweisen muss.

Das Colchicin, welches der Verfasser im wesentlichen durch einen Auslaugungsprocess mit Alkohol, und der in Alkohol löslichen Theile mit Chloroform erhielt, bildete eine amorphe, bräunliche, spröde Masse. Beim Behandeln mit Wasser löste es sich unter Zurücklassung eines braunen, harzartigen Körpers, welchen der Verfasser mit dem Namen Colchicoresin bezeichnet. Aus der wässrigen Lösung erhielt er durch Verdunsten in einer flachen Schale das Colchicin als eine in ganz reinem Zustande farblose, amorphe Masse, die sich auf keine Weise krystallisirt erhalten liess, so dass der Verfasser glaubt, die von Anderen beschriebenen Krystalle seien Colchiceïn gewesen.

Das Colchicin schmilzt bei 145°; auf das polarisirte Licht übt es keine Wirkung aus.

Die Reactionen des Colchicins sind in der unten abgedruckten Tabelle enthalten. Bemerkenswerth ist bei den Eigenschaften hauptsächlich, dass das Colchicin nur sehr schwach alkalisch reagirt und überhaupt ein sehr indifferenter Körper ist. Die Zusammensetzung des Colchicins ist nach Hertel $C_{17} H_{23} NO_6$.

Erhitzt man das Colchicin mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, so geht es der Hauptsache nach in Colchiceïn über. Neben demselben bildet sich noch ein unten zu beschreibender harzartiger Körper, den der Verfasser Betacolchicoresin nennt; dieses scheidet sich in öligen Tropfen ab, von denen die wässrige Colchiceïnlösung durch Abgiessen getrennt werden kann. Beim Erkalten scheiden sich aus derselben warzenförmige Krystalle von Colchiceïn aus.

Die Mutterlauge enthält noch einen in Wasser so leicht löslichen Körper, dass er nur durch Eindampfen zur Trockne zu erhalten ist.

*) Zeitschr. d. Ver. f. Rüben-Zucker-Industrie **18**, 651.
) Pharm. Zeitschrift für Russl. **20, 245.

Das Colchiceïn stellt in reinem Zustande ganz weisse, rhombische Krystalle dar, die sich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Kalilauge und Ammoniak lösen. Es schmilzt bei 150°. Die Polarisationsebene des Lichtes lenkt es nach links ab und zwar hat es nach den Bestimmungen des Verfassers ein specifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -31,6°$.

Die Reactionen finden sich in der Tabelle. Von Colchicin unterscheidet es sich hauptsächlich dadurch, dass es durch Gerbsäure nicht gefällt wird. Das Colchiceïn röthet in alkoholischer Lösung Lackmuspapier schwach und bildet mit Kalk, Baryt und Kupferoxyd schwerlösliche Salze. Aus seinen Analysen berechnet Hertel als Formel des Colchiceïns $\text{Є}_{17} H_{21} N\Theta_5 + 2 aq$. Demnach entstände es aus dem Colchicin durch Abspaltung von $H_2\Theta$.

Beim Erhitzen mit wenig Wasser, oder beim längeren Stehen der concentrirten wässrigen Lösung, scheint das Colchiceïn das Wasser wieder aufzunehmen und sich wieder in Colchicin zu verwandeln.

Auch die dem unreinen Colchicin und Colchiceïn beigemengten braunen, harzartigen Körper, welche beim Auflösen in Wasser zurückblieben, das Colchicoresin und Betacolchicoresin hat der Verfasser untersucht, sie sind, wie schon aus dem Obigen hervorgeht, beide in Wasser sehr schwer löslich. In verdünntem Alkohol (30—40procentigem) löst sich nur der erste, während 80—90procentiger Alkohol auch den zweiten Körper auflöst. Die Reactionen der beiden Körper finden sich gleichfalls in der Tabelle. Nach den Analysen des Verfassers soll dem Colchicoresin die Formel $\text{Є}_{51} H_{60} N_2 \Theta_{15}$ und dem Betacolchicoresin die Formel $\text{Є}_{34} H_{39} N\Theta_{10}$ zukommen.

Das Colchicoresin bildet sich aus dem Colchicin beim Aufbewahren an der Luft oder in Berührung mit Wasser nach und nach. Rascher geht die Umwandlung beim Erhitzen vor sich. Der Verfasser stellt für den hierbei verlaufenden Process folgende Gleichung auf:

$$3\,(\text{Є}_{17} H_{23} N\Theta_6) = \text{Є}_{51} H_{60} N_2 \Theta_{15} + NH_3 + 3\,H_2\Theta.$$

Das Colchicoresin geht beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Betacolchicoresin über.*) Diese Reaction geht nach Hertel in folgender Art vor sich:

$$2\,(\text{Є}_{51} H_{60} N_2 \Theta_{15}) = 3\,(\text{Є}_{34} H_{39} N\Theta_{10}) + NH_3.$$

*) Hierbei bildet sich auch derselbe in Wasser leicht lösliche Körper, der bei der Bildung des Colchiceïns auftritt und der in der Tabelle als Rückstand der Mutterlauge bezeichnet ist.

Da sich bei der Umwandlung des Colchicins in Colchiceïn um so weniger Betacolchicoresin bildet, je farbloser das Colchicin war, so ist es wahrscheinlich, dass das Betacolchicoresin nie direct aus Colchicin entsteht, sondern dass stets das Colchicoresin als Zwischenglied gebildet wird.

Die genannten Zersetzungsproducte des Colchicins sind, wie der Verfasser an Thieren erprobt hat, sämmtlich von eben so giftiger Wirkung, wie das Colchicin selbst, dagegen ist der aus der Mutterlauge des Colchiceïns durch Eindampfen erhaltene Rückstand nicht giftig. Wie die Tabelle zeigt, gibt er jedoch die für das Colchicin und seine Zersetzungsproducte charakteristischsten Reactionen ebenfalls.

Welche Schlüsse sich aus dem bisher Mitgetheilten für die Praxis der gerichtlichen Untersuchung ziehen lassen, ist bereits in dieser Zeitschrift **21**, 153 angegeben.*)

Ich füge zum Schlusse noch die von Hertel angegebene Uebersicht der Reactionen **) bei, von denen besonders die durch salpetersaures Kali und Schwefelsäure, sowie durch darauf folgenden Zusatz von Kali- oder Natronlauge, und die durch Eisenchlorid hervorgerufenen zu beachten sind. Mit Quecksilberchlorid, Ferrocyankalium, Phosphorwolframsäure und saurem chromsaurem Kali konnte der Verfasser keine Reactionen erhalten.

*) Ein Fall, in welchem, wie es scheint, der Uebergang des Colchicins in eine der unlöslichen Verbindungen die Auffindung auf gewöhnlichem Wege erschwerte, ist von Struve (diese Zeitschrift **12**, 164) mitgetheilt worden.

) In Bezug auf die Reactionen des Colchicins vergleiche auch diese Zeitschrift **5, 411; **11**, 202; **12**, 173; **13**, 72; **15**, 456.

Reagens		Colchicin	Colcheceïn	Colchicoresin	Betacolchicoresin	Rückstand der Colchiceïnmutterlauge
Salpetersaures Kali und Schwefelsäure		violette Färbung, mit Kalilauge ziegelroth	violette Färbung, mit Kalilauge ziegelroth	violette Färbung, mit Kalilauge ziegelroth	violette Färbung, mit Kalilauge ziegelroth	violette Färbung, mit Kalilauge ziegelroth
Gerbsäure	in neutraler und saurer Lösung	Niederschlag	kein Niederschlag	Trübung	kein Niederschlag	kein Niederschlag
Goldchlorid	in neutraler und saurer Lösung	gelbe Trübung, nach einiger Zeit dunkel	nach einiger Zeit Trübung	nach einiger Zeit Trübung	kein Niederschlag	gelber Niederschlag
Phosphormolybdänsäure	in neutraler und saurer Lösung	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag
Jodjodkalium	in neutraler und saurer Lösung	Niederschlag	Trübung	Trübung	kein Niederschlag	Niederschlag
Kaliumwismuthjodid	in neutraler Lösung	Niederschlag	Niederschlag	Trübung	kein Niederschlag	Niederschlag
	in saurer Lösung			Niederschlag		
Kaliumcadmiumjodid	in neutraler und saurer Lösung	nur in concentrirter Lösung Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag	Niederschlag
Kaliumquecksilberjodid	in neutraler und saurer Lösung	nur in concentrirter Lösung Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag	Niederschlag
Pikrinsäure	in neutraler Lösung	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag	Niederschlag
	in saurer Lösung	Niederschlag				
Eisenchlorid	in neutraler und saurer Lösung	dunkelgrüne Färbung	dunkelgrüne Färbung	dunkelgrüne Färbung	dunkelgrüne Färbung	dunkelgrüne Färbung
Chlorwasser	in neutraler Lösung	Niederschlag	kein Niederschlag	Niederschlag	kein Niederschlag	Niederschlag
	in saurer Lösung	kein Niederschlag		kein Niederschlag		
Brombromkalium	in neutraler Lösung	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag	kein Niederschlag
	in saurer Lösung	Niederschlag				

Ueber die Alkaloide der Quebrachorinde*) hat O. Hesse**) neuerdings ausführliche Untersuchungen angestellt. Unter dem Namen Quebracho werden eine ganze Anzahl verschiedener Bäume verstanden. Hesse beschränkte sich bei seinen Arbeiten zunächst auf die in der argentinischen Republik als Quebracho blanco und Quebracho colorado bezeichneten, denen die botanischen Namen Aspidosperma Quebracho (wohl auch mit dem Zusatze blanco) und Loxopterygium Lorentzii zukommen. Besonders wichtig ist die Rinde des ersten Baumes, die aber auch noch in sehr verschiedenen Varietäten vorkommt. Diese Abarten von Aspidosperma Quebracho unterscheiden sich sowohl im äusseren Aussehen als auch in der Art und Menge der darin vorkommenden Alkaloide. Hesse fand deren im ganzen sechs, die alle zusammen vorkommen können, von denen aber auch in einzelnen Varietäten das eine oder andere fehlt. Er bezeichnet sie mit dem Namen Aspidospermin, Aspidospermatin, Aspidosamin, Quebrachin, Hypoquebrachin und Quebrachamin.

Hinsichtlich der Darstellung und Trennung der Alkaloide verweise ich auf das Original. Ueber die Eigenschaften der einzelnen Alkaloide macht Hesse im Wesentlichen folgende Angaben.

1. Aspidospermin. Der Verfasser bestätigt hauptsächlich nur die Angaben von Fraude.***) Damit ist zugleich die von Wulfsberg†) aufgestellte Ansicht, das Aspidospermin sei identisch mit dem früher von Hesse dargestellten Paytin, widerlegt.

Ausser den schon von Fraude angegebenen Eigenschaften theilt Hesse noch besonders mit, dass das Aspidospermin die Polarisationsebene des Lichtes nach links ablenkt und dass es nur eine sehr schwache Verwandtschaft zu den Säuren hat, so dass seine Salze z. Th. schon durch Lösungsmittel wie Benzin, Aether und Chloroform zersetzt werden.††) Auf Eisenoxyd übt das Aspidospermin keine Wirkung aus.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 88 und **20**, 423.

) Liebig's Ann. d. Chemie **211, 249.

***) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 88.

†) Pharm. Zeitung 1880, p. 456.

††) Auf dieser Eigenschaft beruht es, dass man der Rinde mit Benzin direct Aspidospermin entziehen kann, welches sich leicht durch die Reaction mit Ueberchlorsäure nachweisen lässt. Dieses Verfahren ist zur raschen Prüfung der Rinde auf einen Gehalt an diesem Alkaloid von Fraude (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 319) empfohlen worden.

2. Das Aspidospermatin. Das Alkaloid löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen strahlig krystallinisch zurück. Sein Schmelzpunkt liegt bei 162° (uncorrigirt). In alkoholischer Lösung zeigt es stark alkalische Reaction, schmeckt bitter und lenkt die Polarisationsebene nach links ab, aber nicht so stark wie das Aspidospermin.

Gegen Ueberchlorsäure, Schwefelsäure, molybdänsäurehaltige Schwefelsäure und Eisenchlorid verhält es sich wie das Aspidospermin. Dagegen gibt es mit concentrirter Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali keine Färbung. Das Aspidospermatin hat deutlich basische Eigenschaften, es scheint jedoch nur amorphe Salze zu bilden. Aus den wässrigen Lösungen derselben wird die Basis durch Natronlauge und Ammoniak als weisser, in Wasser ziemlich leicht, im Ueberschuss der Fällungsmittel weniger leicht löslicher Niederschlag ausgefällt.

Die Zusammensetzung des Alkaloids gibt Hesse als $C_{22}H_{28}N_2O_2$ an, wonach es 2 H weniger enthält als das Aspidospermin.

3. Das Aspidosamin. Es löst sich äusserst leicht in Aether, Chloroform, Alkohol und Benzin, beim Verdunsten der Lösungen bleibt es amorph zurück. In Ligroin und Petroläther ist es sehr schwer, in Wasser, Natronlauge und Ammoniak fast gar nicht löslich. Es schmilzt etwa bei 100°. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch, neutralisirt Salz- und Schwefelsäure und schmeckt bitter. Mit Eisenchlorid gibt das Aspidosamin in alkoholischer Lösung, besser aber in der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes, eine braunrothe Färbung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Alkaloid mit bläulicher, bei Gegenwart von Molybdänsäure mit blauer Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Zufügen eines Krystalls von saurem chromsaurem Kali sofort dunkelblau. Die verdünnte salzsaure Lösung wird durch Natronlauge, Ammon und Barytwasser gefällt, beim Zusatze von doppelt kohlensaurem Natron bleibt sie fast ganz klar. Rhodankalium und Quecksilberchlorid erzeugen weisse, Gold- und Platinchlorid gelbe Niederschläge. Die Zusammensetzung fand Hesse gleich der des Aspidospermatins $C_{22}H_{28}N_2O_2$.

4. Das Hypoquebrachin. Das Hypoquebrachin schmilzt bei etwa 80°, es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen als gelbe, firnissartige Masse, mit einem an Chinolin erinnernden Geruche zurück. Es schmeckt bitter und bildet mit Säuren gelb gefärbte, amorphe, in Wasser leicht lösliche

Salze. Kali, Natron und Ammon fällen aus diesen Lösungen das Alkaloid harzartig. Dasselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos, die Lösung wird aber bald violett; noch intensiver wird diese Färbung durch Zusatz von Molybdänsäure. Ueberchlorsäure ruft beim Kochen eine prächtig fuchsinrothe Färbung hervor. Das Hypoquebrachin ist eine starke Basis. Sein salzsaures Salz ist leicht in Alkohol löslich. Diese Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Goldchlorid gibt einen gelben flockigen, sehr bald blauviolett werdenden Niederschlag. Platinchlorid gibt einen gelben, beim Stehen mit Platinchlorid blau werdenden Niederschlag. Das Hypoquebrachin hat die Zusammensetzung $C_{21} H_{26} N_2 O_2$, ist also ein niedrigeres Homologes zu Aspidospermatin resp. Aspidosamin.

5. Das Quebrachin. Es schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 214—216°, schmeckt bitter, löst sich leicht in kochendem, wenig in kaltem Alkohol, wenig in Aether und Ligroin, leicht in Chloroform. In Wasser, Natronlauge und Ammon ist es so gut wie unlöslich.

Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich fast farblos, beim Stehen färbt sich die Lösung nach und nach blau. Bringt man etwas Molybdänsäure, Bleisuperoxyd oder saures chromsaures Kali hinzu, so tritt sehr bald eine schöne Blaufärbung ein, die bei Gegenwart von chromsaurem Kali nach einiger Zeit in rothbraun übergeht. Mit Ueberchlorsäure bleibt es kalt farblos und wird beim Erwärmen gelb. Eisenchlorid bewirkt keine Färbung. Das Quebrachin reagirt stark alkalisch, löst sich leicht in Essigsäure und wird aus dieser Lösung durch freie, kohlensaure und doppelt kohlensaure Alkalien gefällt. Auch Rhodankalium und Kochsalz erzeugen Niederschläge, da die entsprechenden Quebrachinsalze in Wasser schwer löslich sind. Auch das schwefelsaure und oxalsaure Salz sind in Wasser nur sehr schwer löslich. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Platinchlorid Niederschläge.

Die Zusammensetzung ist, wie schon früher mitgetheilt wurde*), $C_{21} H_{26} N_2 O_3$.

6. Das Quebrachamin. Der Schmelzpunkt dieses Alkaloids liegt bei 42° (uncorrigirt). Es löst sich in Alkohol, Benzin, Chloroform und Aether leicht, in Wasser sehr wenig. Die alkoholische Lösung

*) Vergl. diese Zeitschrift 20, 423.

reagirt alkalisch und schmeckt bitter. Concentrirte Schwefelsäure löst das Quebrachamin mit bläulicher, allmählich nachdunkelnder Farbe. Mit Schwefelsäure und Molybdänsäure oder saurem chromsaurem Kali entsteht eine dunkelviolette Farbe. Mit Ueberchlorsäure entsteht beim Kochen eine erst gelbe, dann gelblich-rothe Färbung, beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit. Ammon und Natronlauge fällen aus der Lösung des salzsauren Salzes weisse, Goldchlorid und Platinchlorid gelbe resp. braungelbe Niederschläge. Eisenchlorid ruft keine Färbung hervor.

In Bezug auf die physiologischen Wirkungen der Alkaloide, sowie auf die Angaben über die Rinde von Quebracho colorado resp. Loxopterygium Lorentzii, aus welcher Hesse noch zwei weitere Alkaloide abgeschieden hat, von denen er eines Loxopterygin nennt, muss ich auf das Original verweisen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs durch Verbrennung im Sauerstoffstrome setzt Etard*) das Schiffchen nicht direct auf die Glaswand der Verbrennungsröhre, sondern auf ein rinnenförmig gebogenes, siebförmig durchlöchertes Platinblech, um auf diese Weise ein vollständiges Umspülen des Schiffchens durch Sauerstoff zu erreichen und zu verhindern, dass etwa eine kleine Menge der Substanz sich über den Rand des Schiffchens hinauszieht und sich so zwischen Schiffchen und Glaswandung festsetzt, dass es der Einwirkung des Sauerstoffs entgeht. Statt körnigen Kupferoxyds wendet der Verfasser zur Füllung des vorderen Theiles der Röhre Bimssteinstücke an, die mit salpetersaurem Kupferoxyd getränkt und dann geglüht sind. Glüht man derartige mit Kupferoxyd imprägnirte Bimssteinstücke im Wasserstoffstrom, so lassen sie sich bei der Elementaranalyse Stickstoff enthaltender Körper an Stelle von Kupferspiralen verwenden.

Ueber Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd hat H. Ritthausen**) Mittheilungen gemacht. Er fand bei derartigen Verbrennungen häufig einen zu hohen Kohlenstoffgehalt und schreibt denselben einem Gehalt des chromsauren Bleioxyds an organischen Substanzen oder Kohlenstoff zu, da er nachweisen konnte, dass das Präparat auch nach vorherigem starkem Glühen, wenn es für sich im Verbrennungs-

*) Ann. de chimie et phys. [5. sér.] **22**, 265.
) Journal für praktische Chemie [N. F.] **25, 141.

rohr bis zum Schmelzen erhitzt wurde, mehr oder minder grosse Quantitäten von Kohlensäure abgab. Ja sogar in vorher geschmolzenem Salz kann noch organische Substanz enthalten sein, woraus sich auch gleichzeitig ergibt, dass die Verbrennung von mit chromsaurem Bleioxyd gemischten organischen Substanzen selbst bei der Schmelzhitze nicht immer vollständig ist. So fand z. B. Ritthausen beim Erhitzen des zu zwei Verbrennungen gebrauchten Salzes in einem Rohre im Sauerstoffstrom noch eine im Kaliapparat absorbirte Kohlensäuremenge von 0,0067 *g*. Beim Glühen im Strom von Sauerstoff absorbirt das vorher gebrauchte chromsaure Bleioxyd denselben sehr begierig und wird dabei regenerirt und von allen etwa noch vorhandenen Resten organischer Verbindungen vollständig gereinigt, so dass es auf diese Art am besten für einen neuen Gebrauch geeignet gemacht werden kann. Bei der Verbrennung gewisser Körper, z. B. der Eiweisskörper, im Sauerstoffstrome empfiehlt Ritthausen die Substanz mit etwas chromsaurem Bleioxyd gemengt im Schiffchen in das Verbrennungsrohr zu bringen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen hat Hubert Grouven*) ein ganz neues Princip vorgeschlagen, welches er auch im Grossen zur Darstellung von kohlensaurem Ammon anwendet und sich hat patentiren lassen.

Es besteht in der Einwirkung von stark überhitztem, 400—700° heissem Wasserdampf, welcher die Substanz vollständig veraschen soll und dabei den Stickstoff zum Theil in kohlensaures Ammon, zum Theil in höhere organische, stickstoffhaltige aber flüchtige Verbindungen überführt, die dann durch Ueberleiten über eine Schicht von glühender Grouven'scher Contactmasse**) völlig in kohlensaures Ammon übergeführt werden. Das kohlensaure Ammon leitet man in eine mit Normalsäure beschickte Vorlage und titrirt dann den Säureüberschuss.

Der Apparat, der in seinen wesentlichen Theilen gleichfalls patentirt ist, besteht aus einem eisernen Rohre, in dessen hinteren Theil die Substanz in einem Porzellanschiffchen eingeschoben wird, während es vorn eine 40 *mm* lange Schicht Grouven'scher Contactmasse enthält. Es ist hinten mit einem massiven, vorn mit einem durchbohrten Asbeststopfen geschlossen, welcher ein Messingrohr trägt, an das schliesslich der Absorptionsapparat mit einem Kautschukschlauch angefügt ist. Der

*) Chemiker-Zeitung **6**, 284.

) Diese ebenfalls patentirte Contactmasse besteht aus Moor, Wiesenkreide und Töpferthon. (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11, 2034.)

Absorptionsapparat muss, um alles Ammon zurückhalten zu können, durch darüber geleitetes Wasser abgekühlt werden.

In das eigentliche Verbrennungsrohr ist grade über der Stelle, wo sich das Porzellanschiffchen befindet, ein zweites Eisenrohr von oben eingefügt, das sich dann horizontal umbiegt und parallel mit dem Verbrennungsrohr über dessen vorderem Theile hinzieht, so dass es von denselben Gasflammen des Verbrennungsofen mit erhitzt wird. Es ist zum Theil mit Bimsstein gefüllt. An seinem offenen Ende ist mittelst eines Asbestpfropfens ein Messingrohr eingeführt, das aus einer besonderen Tropfvorrichtung das zur Dampferzeugung nöthige Wasser zuführt. Wie leicht ersichtlich, erfordert die Methode die Anwendung einer besonders starken Hitze und sind deshalb auch die Lampen in besonderer Weise eingerichtet. Beim Durchleiten des Wasserdampfes durch das glühende eiserne Verbrennungsrohr überzieht sich dieses innen mit einer Eisenoxyduloxydschicht, die eine Einwirkung des Metalls auf das Ammoniak verhindert.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Die Löslichkeit des benzoësauren Natrons in Weingeist hat H. Hager*) für Proben von verschiedener Herkunft (aus Harz, aus Harn und aus Phtalsäure) bestimmt und bei allen gefunden, dass sich 1 Theil des trocknen Salzes in 13 Theilen 90procentigen Weingeistes löst. Demnach ist die von verschiedenen Seiten aufgestellte Ansicht, die Benzoësäuren verschiedener Darstellungsweise zeigten eine verschiedene Löslichkeit des Natronsalzes, an der man sie unterscheiden könnte, als unrichtig nachgewiesen.

Die Löslichkeit des Weinsteins in Wasser bei verschiedenen Temperaturen haben C. v. Babo und C. Portele**) bestimmt. Die Resultate ihrer Untersuchung haben sie in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Temperatur	In 100 *cc* Lösung sind Gramm Weinstein	In 100 *g* Wasser sind gelöst Gramm Weinstein
0,0°	0,370	0,37
0,5 «	0,345	
3,0 «	0,365	
9,2 «	0,367	
10,0 «	0,376	

*) Pharm. Centralhalle [N. F.] **2**, 435.

) Zeitschr. d. allg. österr. Apothekervereins **19, 265.

Temperatur	In 100 *cc* Lösung sind Gramm Weinstein	In 100 *g* Wasser sind gelöst Gramm Weinstein
15,0°	0,411	0,411
17,0 «	0,492	
19,0 «	0,597	
22,4 «	0,787	
25,0 «	0,843	0,845
30,0 «	1,020	1,024
34,9 «	1,281	
40,0 «	1,450	1,461
50,0 «	1,931	1,954
60,5 «	2,475	
69,0 «	3,160	
75,0 «	3,580	
80,0 «	4,050	4,166
95,4 «	5,325	
100,0 «	5,850	6,102

Eine Tabelle über das specifische Gewicht wässriger Brechweinsteinlösungen von verschiedenem Gehalt hat G. Streit*) mitgetheilt. Danach entspricht bei 17,5 ° C. ein

specifisches Gewicht von	Procent Brechweinstein
1,005	0,5
1,007	1,0
1,009	1,5
1,012	2,0
1,015	2,5
1,018	3,0
1,022	3,5
1,027	4,0
1,031	4,5
1,035	5,0
1,038	5,5
1,041	6,0

*) Dingler's polytechn. Journal **239**, 168.

Ueber die Analyse und die Elementarzusammensetzung der Stärke hat F. Salomon*) Mittheilungen gemacht. Zur Analyse der Stärke führt der Verfasser folgende 4 Bestimmungen aus:

1) Die Ermittelung der Trockensubstanz resp. des Wassergehaltes.

2) Die Ermittelung der nicht verbrennlichen Antheile (Asche).

3) Die quantitative Bestimmung der in verdünnten Säuren unlöslichen Substanzen (Cellulose, stickstoffhaltige Körper).

4) Die Verwandlung der Stärke in Zucker durch verdünnte Salzsäure und die quantitative Bestimmung desselben.

Bezüglich der Temperatur, welche man zum Trocknen der Stärke wählen soll, sind die bisherigen Angaben sehr verschieden. Der Verfasser erklärt, dass nur ein Trocknen bei 120° ein richtiges Resultat ergebe, indem bei niedrigerer Temperatur noch nicht alles Wasser weggeht, eine 120° auch nur wenig übersteigende Erhitzung aber schon eine theilweise Zersetzung hervorruft. Ausserdem zeigte auch die bei 120° getrocknete Stärke nach der Ueberführung in Zucker einen höheren Reductionswerth als die bei niedrigeren und auch als die bei höheren Temperaturen getrockneten Proben. Die Stärke muss hierbei im Schwefelsäureexsiccator erkalten, da Chlorcalcium nicht hygroskopisch genug ist.

Die Aschenbestimmung führt der Verfasser in bekannter Weise aus.

Die Cellulose etc. erhält man bei dem Verzuckerungsprocess als Rückstand, der auf einem Asbestfilter gesammelt und bei 100—110° getrocknet wird.

Zur Ueberführung in Zucker empfiehlt der Verfasser die von Sachsse**) angegebene Methode als vorzüglich.***) Dagegen bedient er sich zur Bestimmung des gebildeten Zuckers der Allihn'schen Reductionsmethode,†) bei der das Kupfer gewogen wird.

Mit Kartoffelstärke, deren Zusammensetzung nach der angegebenen Methode genau festgestellt war, stellte nun der Verfasser Versuche an

*) Repertorium d. analyt. Chemie **1**, 274 und Journ. f. praktische Chemie [N. F.] **25**, 348.

) Diese Zeitschrift **17, 231.

***) wenigstens in Bezug auf Kartoffelstärke, bei Weizenstärke fanden sich einige Schwierigkeiten, über welche ausführlichere Mittheilungen von Schulze, der in Gemeinschaft mit dem Verfasser arbeitete, in Aussicht gestellt sind.

†) Diese Zeitschrift **20**, 343.

um zu ermitteln wie viel Zucker sich bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure bildet und daraus einen Schluss auf die Zusammensetzung der Stärke zu ziehen. Er kam dabei unter Berücksichtigung des von ihm sorgfältig festgestellten Rotationsvermögens und Reductionsverhältnisses der Dextrose zu dem Resultate, dass aus 100 Theilen wasserfreier Stärke fast genau 111,11 Theile wasserfreier Dextrose gebildet werden, was der Umsetzungsgleichung

$$C_6 H_{10} O_5 + H_2 O = C_6 H_{12} O_6$$

entspricht, und dass demnach die Stärke jedenfalls die Formel n $C_6 H_{10} O_5$ haben muss, während die von Nägeli und Sachsse*) aufgestellte Formel $C_{36} H_{62} O_{31}$ als nicht zutreffend bezeichnet wird, und von den beiden Formeln, die Pfeiffer und Tollens**) aus der Zusammensetzung der losen Verbindungen von Stärke mit Alkalien abgeleitet haben, eventuell nur die eine ($C_{24} H_{40} O_{20}$) richtig sein kann, während die andere ($C_{24} H_{42} O_{21}$) als nicht zulässig erscheint.

Ueber das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen sind in letzter Zeit eine ausserordentlich grosse Anzahl von Abhandlungen publicirt worden. Soweit sie sich auf solche Körper beziehen, welche von praktischer Wichtigkeit sind, und soweit sie ausserdem noch andere Eigenschaften dieser Körper behandeln, sind sie besonders bearbeitet.***) Diejenigen, welche ein wesentlich theoretisches Interesse haben, will ich hier kurz besprechen.

Th. Thomsen†) hat in einer ganzen Reihe von Abhandlungen einfache gesetzmässige Beziehungen zwischen dem Moleculardrehungsvermögen der verschiedenen optisch activen Körper angegeben.

Gegen die Aufstellung dieses Gesetzes der einfachen Beziehungen hat H. Landolt,††) ebenfalls in mehreren Abhandlungen, entschieden

*) Diese Zeitschrift **17**, 231. — Die abweichenden Resultate Sachsse's schreibt der Verfasser zum Theil der ungenügenden Entwässerung, zum Theil der Zuckerbestimmungsmethode zu.

) Ueber Verbindungen von Kohlenhydraten mit Alkalien, Liebig's Ann. d. Chemie **210, 286. Von den Verfassern eingesandt.

***) Vergl. die Artikel in diesem Hefte über Saccharin und Saccharinsäure p. 98, über Maltose p. 114, über Milchzucker und Laktose p. 115, über die Inversion durch Kohlensäure und das Drehungsvermögen des Invertzuckers p. 117.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 2168, 2264, 2266, 2269; **14**, 29, 134, 158, 203, 807, 1647, 1651, 1654; **15**, 441.

††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 293, 1048, 1658.

Einspruch erhoben, da die Kenntniss von dem Drehungsvermögen der organischen Körper vor der Hand noch eine zu beschränkte sei.

Den Einfluss verschiedener Temperaturen, Lösungsmittel und Concentrationen auf das specifische Drehungsvermögen, haben mehrere Forscher studirt.*)

Armand Becker**) untersuchte das Asparagin und die Asparaginsäure und fand bei beiden in wässriger Lösung Linksdrehung. In alkalischer Lösung ist die Linksdrehung etwas stärker und nimmt mit dem Gehalte an Alkali bis zu einer gewissen Grenze zu, darüber hinaus ist eine Vermehrung des Alkaligehaltes ohne Einfluss. In salzsaurer und schwefelsaurer Lösung zeigt sich bei beiden Körpern eine ziemlich starke Rechtsdrehung, die mit dem Säuregehalt bis zu einer bestimmten Grenze wächst. Essigsaure Lösungen, die nur wenig Essigsäure enthalten, drehen links. Je saurer sie sind, um so geringer ist die Drehung. Bei einem bestimmten Gehalt an Essigsäure werden die Flüssigkeiten inactiv und bei noch stärkerem Säuregehalt rechtsdrehend.

Eine ähnliche Umkehrung der Rotationsrichtung beobachtete G. H. Schneider***) bei der Aepfelsäure und ihren Salzen. In verdünnten wässrigen Lösungen zeigen diese Körper Linksdrehung. Je concentrirter, die Lösungen sind, um so schwächer ist dieselbe, bei einer bestimmten Concentration ist sie Null und schlägt dann in Rechtsdrehung um.

Ausser diesen beiden Fällen von Umkehrung der Rotationsrichtung hat H. Landolt†) noch einige andere, zum Theil schon früher bekannte, ähnliche Beispiele angeführt. So nimmt die Rechtsdrehung der Weinsäure in ihren wässrigen Lösungen ab mit steigender Concentration und durch Zusatz von Säuren; beim Auflösen in Aethyl- und Methylalkohol, sowie in Aceton verschwindet sie fast ganz und geht beim Auflösen der Weinsäure in einer Mischung von Aceton und Aether oder Aceton und Chloroform in eine schwache Linksdrehung über.

Der Invertzucker, der bei niedrigen Temperaturen in wässriger und alkoholischer Lösung linksdrehend ist, wird beim Erwärmen immer schwächer drehend, bei 88° (resp. in alkoholischer Lösung bei 38°) wird er inactiv und dreht bei noch höherer Temperatur nach rechts.††)

*) Vergl. auch die oben angeführten Artikel.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14, 1028.

***) Liebig's Ann. d. Chemie **207**, 257.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 2329.

††) Vergl. p. 118 dieses Heftes.

Der Mannit zeigt in wässrigen Lösungen schwache Linksdrehung, in alkalischen Lösungen wird dieselbe stärker. Dagegen zeigt der Mannit in Lösungen, die gewisse andere Körper z. B. Borax enthalten, Rechtsdrehung.

Hinsichtlich des theoretischen Erklärungsversuches der optischen Activität durch Annahme einer eigenartigen Lagerung der Atome, welchen Landolt an obige Beispiele anschliesst, verweise ich auf das Original.

Die Maltose hat E. Meissl *) in Bezug auf ihr specifisches Drehungsvermögen, ihr Verhalten zu verdünnten Säuren und zu Chlor genau studirt. Die dazu verwandte Maltose stellte der Verfasser in Gemeinschaft mit Soxhlet dar und zwar war sie genau von derselben Art, wie die von Soxhlet zur Bestimmung des Reductionsvermögens gegen Fehling'sche Lösung benutzte. **) Das Ergebniss seiner Versuche fasst Meissl in folgende Sätze zusammen:

I. Das specifische Drehungsvermögen der Maltose wird mit steigender Concentration und Temperatur kleiner und lässt sich für Natriumlicht in einer Lösung, die p Procent wasserfreier Maltose enthält, bei t^0 durch $[\alpha]_D = 140,375 - 0,01837\,p - 0,095\,t$ ausdrücken.

II. Das Drehungsvermögen frisch bereiteter Lösungen ist um 15^0 bis 20^0 geringer, als das gestandener oder zum Kochen erhitzter.

III. Die Concentration, d. i. die Anzahl der Gramme wasserfreier Maltose in 100 *cc* Lösung, ergibt sich bis auf $\pm$ 0,05 *g* genau ***) durch Multiplication der unter Anwendung einer 200 *mm* langen Beobachtungsröhre bei $17,5^0$ abgelesenen Drehungsgrade mit 0,362.

IV. Die Maltose setzt der Wasseraufnahme unter dem Einflusse von verdünnten Säuren einen etwa fünfmal stärkeren Widerstand entgegen als Rohrzucker.

V. Die Ueberführung in Dextrose gelingt am besten bei dreistündigem Erhitzen mit dreiprocentiger Schwefelsäure.

VI. Hierbei wird nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_{12}H_{24}O_{12}$ sämmtliche Maltose in Dextrose verwandelt. Wegen der nebenher gehenden Zerstörung der zuerst gebildeten Dextrose werden aber für 100 *g* krystallwässerhaltiger Maltose selbst unter den günstigsten Bedingungen blos 98,6 *g* wasserfreier Dextrose in der invertirten Flüssigkeit gefunden.

---

*) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **25,** 114. Vom Verfasser eingesandt.

) Vergl. diese Zeitschrift **20, 434.

***) Vorausgesetzt dass die Lösung zwischen 5 und 20 *g* in 100 *cc* enthält.

VII. Chlor wirkt verhältnissmässig schwächer auf Maltose, als auf Dextrose oder Saccharose; die hierbei entstehende Säure ist verschieden von Glukon- und Glykolsäure.

H. Yoshida*) hat gleichfalls über Maltose Mittheilungen gemacht. Er fand für sein aus einem Reismalzextract dargestelltes Präparat ein specifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_j = 150{,}25^0$. Beim Titriren mit Fehling'scher Lösung reducirte 1 Molecül Maltose 5,81 Molecüle Kupferoxyd.**) Nach Pavy's Methode***) (in ammoniakalischer Lösung) reducirte 1 Molecül Maltose, je nach der vorhandenen Ammoniakmenge, 5,38—6,5 Molecüle Kupferoxyd. Hieraus ergibt sich, dass die Pavy'sche Methode nur sehr unzuverlässige Resultate liefert, was der Verfasser auch beim Titriren von Dextrose beobachtete. Durch Einwirkung von Salpetersäure soll sich Zuckersäure, durch Einwirkung von Chlor Glukonsäure aus der Maltose bilden.

Auch E. Külz†) hat das specifische Drehungsvermögen der Maltose bestimmt.††) Er fand es zu $[\alpha]_j = +148{,}4^0$, also ziemlich übereinstimmend mit den von anderen angegebenen Werthen. O'Sullivan fand 150°, E. Schulze 149,5°, Musculus und v. Mering 149°. (Vergl. auch oben die Angaben von Yoshida.)

Ueber Milchzucker und Laktose. Ueber den Milchzucker haben M. Schmöger†††) und E. O. Erdmann§) Mittheilungen gemacht, welche im wesentlichen vollständig übereinstimmen. Der Milchzucker, wie man ihn gewöhnlich durch Krystallisation erhält, ist krystallwasserhaltig. Er gibt beim Trocknen bei 130° dieses Wasser ab, während er bei 100° noch keinen Gewichtsverlust zeigt. Die Lösung des gewöhnlichen oder auch des bei 130° entwässerten Milchzuckers in Wasser zeigt die mit dem Namen Birotation bezeichnete Erscheinung, dass sie anfänglich eine starke Drehung der Polarisationsebene bewirkt, die

*) Chem. News **43**, 29.

) Vergl. hierzu jedoch auch diese Zeitschrift **20, 442.

***) Diese Zeitschrift **19**, 98.

†) Archiv f. d. gesammte Physiologie von Pflüger **94**, 81.

††) Die untersuchte Maltose war durch Fermentwirkung aus Glykogen dargestellt.

†††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 1915 und 2130.

§) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 2180. — Die Versuche sind schon 1855 ausgeführt, aber erst jetzt nach dem Erscheinen von Schmöger's Arbeiten publicirt worden.

beim Stehen nach und nach — rascher beim Erhitzen — abnimmt und dann constant wird.

Ausser der gewöhnlichen Form kann man aber auch den Milchzucker noch in einer anderen krystallisirten Form erhalten, und zwar durch rasches Eindampfen bei 100° bis zur Trockne. Dann erstarrt nämlich die ganze Masse zu wasserfreien Krystallen. Die wässrige Lösung dieser Modification zeigt anfangs eine viel geringere Drehung als der gewöhnliche Milchzucker. Nach und nach aber nimmt dieselbe zu und wird schliesslich bei derselben Drehung constant, welche auch die Lösung des gewöhnlichen Milchzuckers zeigt, nachdem die Birotation aufgehört hat. Diese Eigenschaft des wasserfrei ausgeschiedenen Milchzuckers nennt Schmöger Halbrotation. — Beide Autoren nehmen an, dass die beiden Arten von Milchzucker in der Lösung in amorphen Milchzucker übergehen, dessen Rotation dann constant ist.

Versuche über die Beeinflussung dieser constanten Drehung durch die Temperatur und die Concentration der Lösung hat Schmöger in einer weiteren Abhandlung*) veröffentlicht. Danach wird die specifische Drehung durch die Concentration — wenigstens bis zu einem Gehalt von 36 % — nicht geändert, sondern ist bei einer Temperatur von 20° constant: $[\alpha]_D = 52{,}53°$. Die Temperatur ändert das Drehungsvermögen in der Weise, dass bei mittleren Temperaturen (20°) eine Erwärmung um 1° eine Verminderung von $[\alpha]_D$ um 0,055° bewirkt.

In einer vierten Abhandlung**) theilt Schmöger mit, dass man den Milchzucker durch Eindampfen seiner Lösung in dünnen Schichten, also z. B. wenn man die Lösung von Seesand oder dergleichen aufsaugen lässt, in einer dritten Modification erhält. Der Milchzucker ist dann wasserfrei, zeigt aber nicht wie der in grösseren Mengen eingedampfte Halbrotation, sondern eine ganz geringe Birotation. Doch ist es auch möglich, dass diese von einer kleinen Menge beigemengten gewöhnlichen Milchzuckers herrührt und die neue Modification sofort die constante Drehung zeigt.

Arthur Rindell***) hat Versuche angestellt über das Mengenverhältniss, in welchem sich Laktose und Dextrose beim Behandeln von Milchzucker mit verdünnten Säuren bilden. Wenn die Zersetzung

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 1922.
) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14, 2121.
***) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie **4**, 163. Vom Verfasser eingesandt.

analog der Inversion des Rohrzuckers verläuft, so müssen sich am Ende gleiche Mengen der beiden Zuckerarten finden und das specifische Drehungsvermögen muss das arithmetische Mittel von den specifischen Rotationen der Dextrose und Laktose sein. Der Verfasser fand dies durch den Versuch bestätigt, indem sich bei 20° und einer solchen Concentration, dass nahezu 6 % von jeder Zuckerart vorhanden waren, $[\alpha]_D = 67{,}57^0$ *) ergab, während das arithmetische Mittel hätte geben müssen 66,29°. Diese Zahl ist abgeleitet aus der Bestimmung von Tollens für Dextrose und der gleich zu besprechenden des Verfassers für Laktose.

Das optische Verhalten dieser Zuckerart untersuchte Rindell mit theils von ihm, theils von Soxhlet dargestellten Proben und fand, dass der Körper in frisch dargestellter Lösung ein stärkeres Rotationsvermögen hat als nach dem Stehen oder Erhitzen. Diese Birotation verschwindet nicht sofort durch Kochen der Lösung, sondern erst nach längerer Zeit. Das constant gewordene Drehungsvermögen ist von der Concentration und der Temperatur abhängig und lässt sich nach des Verfassers Versuchen berechnen nach der Formel

$$[\alpha]_D = 83.037 + 0{,}199\, p - (0{,}276 - 0025\, p)\, t.$$

Eine 10procentige Lösung würde danach bei 15° C. $[\alpha]_D = 81{,}27^0$ ergeben, was sehr nahe übereinstimmt mit dem von Soxhlet gefundenen Werthe 81,53°.

Ueber die Inversion des Rohrzuckers durch Kohlensäure hat Edmund O. v. Lippmann**) Versuche angestellt. Aus denselben ergibt sich, dass der Rohrzucker durch Kohlensäure völlig invertirt werden kann, wenn die Lösung desselben mit Kohlensäure gesättigt ist. Die Umwandlung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei Atmosphärendruck vor sich, aber allerdings nur in sehr langer Zeit, (150 Tage), rascher erfolgt sie bei erhöhtem Drucke (2—3 Wochen) und in ganz kurzer Zeit ($^3/_4$—1 Stunde) beim Erhitzen der mit Kohlensäure übersättigten Zuckerlösung in verschlossenen Gefässen auf 100°. Dagegen ist die Einwirkung einer die Zuckerlösung nur an der Oberfläche berührenden Kohlensäureatmosphäre eine ausserordentlich geringe.

Der Verfasser untersuchte nun mit derartig erhaltenen Invertzuckerlösungen, aus denen er durch einen Luftstrom die Kohlensäure entfernt

*) Bei anderen Temperaturen findet man den Werth für $[\alpha]_D$ aus der Formel: $[\alpha]_D = 70{,}608 - 0{,}152\, t$.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **18, 1822.

hatte, das Drehungsvermögen des Invertzuckers. Dasselbe musste sich auf diese Weise vollständig richtig ergeben, da die störenden Einflüsse ausgeschlossen sind, welche bei anderen Invertirungsmethoden durch die angewandten Säuren und die zu deren Neutralisation verwandten Basen ausgeübt werden könnten.

Er fand im Mittel von 4 Versuchen, dass eine Lösung, die vor der Inversion 100° gedreht hatte, nachher bei 0° C. — 44,19° dreht. Auch den Einfluss der Temperatur auf die Drehung des Invertzuckers bestimmte der Verfasser. Er fand, dass mit der Temperaturerhöhung die Rotation abnimmt, so dass die Lösung, welche bei 0°—44,19° dreht, bei 87,8° inactiv erscheint, was mit den Beobachtungen von Casamajor (88°) und Tuchschmidt (87,3°) übereinstimmt. Bei 100° fand Lippmann eine Rechtsdrehung von 44°.

Die von Tuchschmidt zur Berechnung der specifischen Drehung des Invertzuckers bei verschiedenen Temperaturen angegebene Formel $[\alpha]_D = -(27,9 - 0,32\,t)$, welche sich auf eine Lösung von der Concentration 17,21 *g* in 100 *cc* bezieht, fand der Verfasser bestätigt.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Ueber den Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure haben Marié-Davy,*) sowie A. Müntz und E. Aubin**) Mittheilungen veröffentlicht, auf welche bei dem geringen Interesse, das dieselben für den Analytiker bieten, hier nur aufmerksam gemacht wird. Dasselbe gilt von den Bemerkungen Hervé Mangon's***) zur letztgenannten Arbeit.

*) Comptes rendus **90**, 1287.
) Comptes rendus **93, 797.
***) Comptes rendus **93**, 800.

Weinanalyse. Ueber die Bestimmung von Extract *) und Glycerin im Wein hat R. Kayser **) eine Abhandlung veröffentlicht. Nach seinen Versuchen würde die bei der Extractbestimmung der Weine verdunstende Glycerinmenge unabhängig sein von der vorhandenen Gesammtmenge des Glycerins (in gewissen Grenzen W. L.), wohl aber abhängig von der verdunstenden Flüssigkeitsmenge. Es ist jedoch nicht allein die Menge, sondern auch die Natur des Lösungsmittels von Einfluss auf die Menge des mitverdunstenden Glycerins. Die Verdunstung des Glycerins wird durch Zusatz von Baryt nicht verhindert, so dass die Grundlage der Grete'schen Methode ***) zur Bestimmung des Verdunstungsrückstandes nach Kayser also unrichtig ist. Beim Trocknen eines Weinverdunstungsrückstandes im luftleeren Raum, wie dies Magnier de la Source und Andere empfohlen haben, verflüchtigt sich ebenfalls ein Theil, aber nicht die Gesammtmenge des Glycerins, selbst wenn man sehr geringe Mengen Wein angewendet hat. Alle Bestimmungsmethoden, welche auf Verdunstung von Lösungen des Glycerins †) beruhen, besitzen daher mindestens den Fehler, dass bei denselben eine gewisse Menge Glycerin sich verflüchtigt. Verfasser schlägt daher folgende Modification der bekannten Methode Muter's ††) zur Bestimmung des Glycerins vor: 100 *cc* des zu untersuchenden Weines werden mit Kalkmilch schwach übersättigt, mit 50 *cc* Alkohol versetzt und dann 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird filtrirt, mit 50 procentigem Weingeist ausgewaschen, das Filtrat mit 100 *cc* Kalilauge †††) und 50 *cc* Kupferlösung §) versetzt, umgeschüttelt und eine halbe Stunde lang im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Man lässt vollständig erkalten, fügt unter Umschütteln 50 *cc* Kupferlösung zu, filtrirt, wäscht

*) Bezüglich Bestimmung des Extractes vergl. auch L. de Saint-Martin, Bull. soc. chim. de Paris **36**, 139, sowie R. Fresenius u. Borgmann, dieses Heft S. 46.

) Repert. d. analyt. Chemie **2, 114.

***) Diese Zeitschrift **20**, 75, 458.

†) Verfasser hat die Methode, das Glycerin über Bleioxyd verdunsten zu lassen (diese Zeitschrift **21**, 130) nicht geprüft. W. L.

††) Diese Zeitschrift **21**, 130.

†††) 300 *g* festes Kalihydrat werden in 600 *cc* destillirtem Wasser gelöst; das Kali muss frei sein von Cyanverbindungen. Natron an Stelle von Kali anzuwenden ist nicht statthaft, weil sich bei Verwendung von ersterem aus Glycerinkupferlösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit Kupferoxydul und Kupferoxyd abscheiden.

§) 200 *g* Kupfervitriol im Liter enthaltend.

aus, bringt das Filtrat auf 1 Liter und bestimmt in einem aliquoten Theile in irgend einer Weise das darin enthaltene Kupferoxyd. 1 *g* CuO entspricht 1,339 *g* Glycerin. Bei Weinen mit erheblichem Zuckergehalt, etwa 0,5 % und darüber, ist diese Methode nicht anwendbar. Gerbstoff und Farbstoff der Rothweine beeinträchtigen die Anwendbarkeit der Methode nicht.

Eine »Untersuchung mehrerer Moste verschiedener Abstammung, aus denselben dargestellter Weine und Kunstweine« ist ebenfalls von R. Kayser*) ausgeführt worden. Aus dieser sehr umfangreichen Arbeit können hier nur die Schlüsse im Auszug wiedergegeben werden, bezüglich des Weiteren muss ich auf die Originalabhandlung verweisen. Der Schwefelsäuregehalt ungegypster Moste und Weine betrug in allen Fällen weniger als 0,020 *g* SO_3 in 100 *cc*. Gegypste Weine**) zeigen eine sehr beträchtliche Zunahme des Schwefelsäuregehaltes und einen etwas höheren Kaligehalt,***) als ungegypste Weine, auch der Phosphorsäuregehalt nimmt durch das Gypsen um ein Geringes zu, nicht ab, wie man vielfach bisher geglaubt.

Beim Chaptalisiren wird die Weinsäure als unlösliches Kalksalz abgeschieden; wurde mehr Kalk zugesetzt, als die vorhandene Weinsäure zu binden vermag, so geht Kalk in Lösung, wahrscheinlich als saures äpfelsaures Salz; entspricht die zugesetzte Menge Calciumcarbonat genau der vorhandenen Weinsäure, so scheidet sich neutraler weinsaurer Kalk ab, ohne dass der Kalkgehalt des Weines erhöht würde. Falls dem Moste kohlensaurer Kalk zugesetzt wurde, scheidet sich Calciumtartrat aus und der gesammte Kaligehalt bleibt bei der Gährung als saures äpfelsaures Salz in Lösung. Da nun der Weinsäuregehalt auch in Naturweinen ein sehr geringer sein kann, der Kaligehalt aber in gewissen Grenzen schwankend ist, so wird das Chaptalisiren nur dann durch den anormalen Kalkgehalt des Weines nachgewiesen werden können, wenn bei demselben mehr kohlensaurer Kalk zugesetzt war, als die Sättigung der Weinsäure erforderte. Der Gehalt des Weines an Phosphorsäure wird durch das Chaptalisiren nicht verändert.

Ein mit Geschick petiotisirter Wein wird als solcher vom Ana-

*) Repert. d. analyt. Chemie **2**, 2.

) Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine siehe M. Nencki, Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **25, 284.

***) Die Weine sind direct nach beendeter Gährung, also vor längerer Lagerung, untersucht worden.

lytiker mit Sicherheit nur in seltenen Fällen erkannt werden, falls nicht etwa freie Weinsäure zugesetzt worden war.

Mit Rohrzucker gallisirter Wein zeigte so geringe Mengen Phosphorsäure, Magnesia und Kali, dass man über die stattgefundene erhebliche Verdünnung des Mostes mit Wasser nicht im Zweifel sein konnte; dass ein Zuckerzusatz zum Most und nicht ein Alkoholzusatz zum Weine stattgefunden hat, beweisen die normalen Mengen Bernsteinsäure und besonders Glycerin.

Die Methoden der Weinuntersuchung sind von L. Rösler*) und von V. Wartha**) zusammengestellt worden, ich begnüge mich, auf diese Arbeiten aufmerksam zu machen. Auch R. Ulbricht's Beiträge zur Most- und Weinanalyse; V. die Bestimmung des Zuckers***) (Fortsetzung und Schluss der in dieser Zeitschrift **21**, 427 citirten Abhandlung) können bei der grossen Ausführlichkeit des Originales hier nur erwähnt werden.

Den Nachweis rother Farbstoffe führt J. de Groot†) indem er ein Volumen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einem Volumen Chloroform und 3 Vol. absolutem Alkohol schüttelt. Zu dem Gemisch setzt man ohne Schütteln 2 Vol. destillirtes Wasser, worauf sich Carmin fast ganz auf der Grenze der beiden gebildeten Schichten abscheidet. Fliederbeeren geben nur wenig gefärbte Abscheidung; der Farbstoff bleibt grösstentheils mit rosarother Färbung in der obersten Schicht gelöst, die Chloroformschicht ist etwas gelb, Zusatz von wenig Ammoniak färbt beide Schichten grün. Campecheholzextract gibt eine violette Abscheidung; die oberste Schicht bleibt gefärbt, nach Zusatz von Ammoniak ist die oberste Schicht roth, die unterste violett. Bei Klatschrosen wird der Farbstoff blauviolett abgeschieden. Rothe Rosen scheiden den Farbstoff gelbroth vollständig ab. Ratanhiawurzelextract gibt eine sehr geringe braune Abscheidung. Bei rothen Johannisbeeren wird der Farbstoff ganz rosenroth abgeschieden. Cochenille gibt einen violetten Ring; der Farbstoff wird theilweise abgeschieden. Bei Rothwein entsteht ein rosenrother Ring; nach Zusatz von Ammoniak wird die oberste Schicht schmutzig gelb.

---

*) Mittheilungen der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg b. Wien; Chemikerzeitung **6**, 16.

) Die Weinlaube **14, 87 u. f.

***) Landw. Versuchsstationen **27**, 258.

†) Zeitschr. d. allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins, **20**, 21.

Krappwurzel gibt eine rothe Abscheidung, die Chloroformschicht wird gelb gefärbt. Der Farbstoff der Alkannawurzel geht in die Chloroformschicht über und wird durch Ammoniak blau gefärbt, der des Sandelholzes färbt das Chloroform gelbroth; durch Schütteln mit Ammoniak wird das Chloroform farblos, während der Farbstoff in die obere Schicht übergeht.

Nach P. Pastrovich *) werden die zur Weinfärbung gewöhnlich angewendeten Beerenfarbstoffe, Cochenille und echter Rothwein durch viertelstündiges Maceriren des Untersuchungsobjectes mit seinem gleichen Gewichte gröblich gepulverten Braunsteins **) unter öfterem Umschütteln nahezu farblos. Wein mit Roth- oder Blauholz und Orseille geröthet, erleidet eine Verfärbung in Bräunlichgelb, ***) Fuchsin wird dagegen nicht entfärbt; bei Gegenwart von nur 2 *mg* desselben im Liter Wein konnte es noch an der schön rosenrothen Färbung des Filtrats erkannt werden.

Die künstliche Färbung eines Rothweines mit Bordeauxroth (rosanilinsulfosaurem Natron †) wird nach Lambert ††) bei Untersuchung des Weines nach dem gewöhnlichen Verfahren †††) nicht entdeckt; beim Fällen des Weines mit basisch essigsaurem Bleioxyd geht der Farbstoff in den Niederschlag über und kann aus letzterem nur durch Kochen mit concentrirtem Weingeist extrahirt werden. Die so erhaltene rothe Lösung wird durch Alkalien etwas gelb, jedoch nicht grün, wie Oenolin. Beim Kochen färbt der rosanilinsulfosaures Natron enthaltende Wein Wolle. Die gefärbte Wolle gibt beim Kochen mit Ammoniak ihren Farbstoff ab, letzteres roth färbend. Nach Ch. Thomas §) nimmt Seide durch Bordeauxroth granatrothe Färbung an, welche durch Ammoniak braun wird; bei Gegenwart von 20 *cg* Bordeauxroth im Liter ist die Färbung der Seide dunkelroth, bei 5 *cg* weniger deutlich, aber noch immer erkennbar. Naturwein gibt auf Kreidestückchen graublaue Flecken, Bordeauxroth enthaltender deutlich rothe. Da das Bordeauxroth

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **15**, 808.

) Vergleiche diese Zeitschrift **9, 121; **21**, 430.

***) Durch Behandlung mit Zink und Salzsäure kann im entfärbten Filtrate wieder vorübergehende Rothfärbung erzeugt werden.

†) Vergleiche diese Zeitschrift **21**, 431.

††) Pharm. Handelsblatt 1882 No. 16.

†††) Diese Zeitschrift **19**, 226.

§) Arch. d. Pharm. **220**, 384 aus Rép. de Pharm. **10**, 64.

eine Sulfosäure ist, kann man zur Nachweisung auch 100 *cc* Wein mit überschüssigem Barytwasser fällen, aus dem Filtrat den Baryt mit kohlensaurem Ammon abscheiden, die schwefelsäure- und barytfreie Flüssigkeit verdunsten und veraschen. Die Asche wird nunmehr bei Gegenwart von nur 0,5 *g* Bordeauxroth so viel Schwefelsäure enthalten, dass in der salzsauren Lösung derselben durch Chlorbaryum eine deutliche Fällung entsteht. In der Chemikerzeitung **6**, 244 wird empfohlen, die etwa durch Glühen der Sulfate mit Kohle entstandenen Reductionsproducte durch Erhitzen mit Ammonnitrat zu oxydiren.

Zur Bestimmung der Weinsäure im Wein empfiehlt R. Kayser*) die Methode von Nessler und Barth,**) nur muss man nach ihm, falls dem zu untersuchenden Weine Weinsäure zugesetzt war, die Hälfte des Weines vor dem Eindunsten mit Kali sättigen. Die Mittheilungen von P. Carles***) über Bestimmung der Weinsäure und ihrer Salze können hier nur erwähnt werden, weil dieselben wesentlich Neues nicht bringen. Dasselbe gilt von dem Berichte Henry B. Parsons' †) über Zusammensetzung und Güte gewisser amerikanischer Weine.

Im Gegensatz besonders zu A. Schmitz,††) sowie J. Nessler†††) schliesst v. Mering §) aus einer Reihe physiologischer Versuche, dass die unvergährbaren Bestandtheile des Kartoffelzuckers, welcher aus Stärkemehl durch Kochen mit reiner Säure dargestellt wird, nicht nur keine gesundheitsschädlichen Wirkungen erzeugen, sondern sogar einen bedeutenden Nährwerth besitzen. Dementgegen hält jedoch A. Schmitz §§) die Richtigkeit seiner früheren Versuche, sowie der aus denselben gezogenen Schlussfolgerungen völlig aufrecht.

Schliesslich muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass nach Versuchen von R. Kayser §§§) beim Behandeln von Wein mit Thon (Kaolin), wie es zur Klärung nicht selten angewendet wird, der Wein je nach seinem Säuregehalte und der Temperatur wesentliche Mengen

*) Repert. d. analyt. Chemie **2**, 150.
) Diese Zeitschrift **21, 61.
***) Pharm. Centralhalle **23**, 323.
†) New Remedies **11**, 114.
††) Beiträge zur diätetischen Beurtheilung des gallisirten Weines, Köln 1878, Inaugural-Dissertation.
†††) Diese Zeitschrift **20**, 466.
§) Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege **14**, 325.
§§) Deutsche Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspflege **14**, 481.
§§§) Repert. d. analyt. Chemie **2**, 242.

Thonerde aufnehmen kann, so dass es nicht mehr statthaft erscheint, aus einem Thonerdegehalt von 0,3—0,4 *g* per Liter ohne Weiteres auf Alaunzusatz zu schliessen.

Zur Untersuchung von Kaffee. Bekanntlich haben schon vor langer Zeit Graham, Stenhouse und Campbell*) das specifische Gewicht der Infusionen, bezw. deren Extractgehalt zur Beantwortung der Frage herangezogen, ob ein zur Untersuchung vorliegender gemahlener Kaffee verfälscht sei, oder nicht. Auch haben dieselben nicht allein Tabellen über die verschiedenen specifischen Gewichte der nach bestimmten Verhältnissen bereiteten Infusionen von Kaffee und Kaffeesurrogaten gegeben, sondern auch den Zuckergehalt rohen und gerösteten Kaffee's, sowie roher und gerösteter Kaffeesurrogate bestimmt und auf die Verwerthbarkeit der gegebenen Zahlen bei Untersuchung käuflichen Kaffee's hingewiesen. C. Krauch**) hat sich mit demselben Gegenstande beschäftigt, ohne jedoch in seiner Veröffentlichung dieser älteren Arbeiten Erwähnung zu thun. Er ist zu ähnlichen Resultaten gelangt, wie die englischen Forscher, deren Angaben er dadurch erweitert, dass er die Ausführung je einer Zuckerbestimmung vor und nach dem Kochen mit Schwefelsäure***) empfiehlt, ein Verfahren, welches augenscheinlich sehr geeignet ist, stärkereiche Kaffeesurrogate — also z. B. Getreide — nachzuweisen, welche gerade bei den vorbeschriebenen Prüfungen der Nachweisung entgehen können.

In neuester Zeit hat nun J. Skalweit†) die folgende Tabelle ausgearbeitet, mit Hülfe deren man den Extractgehalt aus dem specifischen Gewicht der Lösung ermitteln kann.

*) Siehe z. B. Hassall, Food, its adulterations and the methods for their detection London 1876 S. 163; Bell, die Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel Berlin 1882 S. 59.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11, 277.

***) Man kocht 3 *g* Substanz mit 200 *cc* einer 2½ procentigen Schwefelsäurelösung 6—7 Stunden am Rückflusskühler, sättigt die Säure durch kohlensaures Bleioxyd, digerirt mit Thierkohle, bringt auf 500 *cc*, filtrirt und bestimmt in einem aliquoten Theil den Zuckergehalt mit Fehling'scher Lösung gewichtsanalytisch. Gerösteter Kaffee gab in zwei Versuchen vor dem Kochen mit Schwefelsäure 0,2 % Zucker, nach dem Kochen mit Schwefelsäure 24,21 resp. 24,59 % Zucker; gebrannter Roggen gab nach dem Kochen mit Schwefelsäure (der ursprüngliche Zuckergehalt ist nicht angegeben) 75,16 resp. 75,37 % Zucker; für gebrannten Weizen fehlen die Angaben.

†) Repert. d. analyt. Chemie **2**, 227; vom Verfasser eingesandt.

Tabelle zur Ermittelung des Kaffeeextractes aus dem specifischen Gewicht.

Spec. Gew. bei 17,5° C.	Extract aus 100 g	Spec. Gew. bei 17,5° C.	Extract aus 100 g	Spec. Gew. bei 17,5° C.	Extract aus 100 g	Spec. Gew. bei 17,5° C.	Extract aus 100 g
	g		g		g		g
1.001	0,36	1,022	6,13	1,065	15,82	1,165	36,79
1,002	0,71	1,024	6,58	1,070	16,96	1,170	37,65
1,003	1,03	1,026	7,03	1,075	18,10	1,175	38,50
1,004	1,34	1,028	7,48	1,080	19,14	1,180	39,33
1,005	1,65	1,030	7,93	1,085	20,17	1,185	40,16
1,006	1,95	1,032	8,38	1,090	21,20	1,190	40,98
1,007	2,25	1,034	8,83	1,095	22,22	1,195	41,79
1,008	2,55	1,036	9,28	1,100	23,24	1,200	42,60
1,009	2,84	1,038	9,73	1,105	24,26	1,205	43,41
1,010	3,13	1,040	10,18	1,110	26,26	1,210	44,22
1,011	3,40	1,042	10,63	1,115	27,24	1,215	45,03
1,012	3,66	1,044	11,08	1,120	28,22	1,220	45,84
1,013	3,91	1,046	11,53	1,125	29,20	1,225	46,65
1,014	4,16	1,048	11,98	1,130	30,28	1,230	47,45
1,015	4,41	1,050	12,43	1,135	31,25	1,235	48,25
1,016	4,66	1,052	12,88	1,140	32,22		
1,017	4,91	1,054	13,33	1,145	33,17	Grenze der Eindampfbarkeit.	
1,018	5,17	1,056	13,78	1,150	34,11		
1,019	5,41	1,058	14,23	1,155	35,02		
1,020	5,65	1,060	14,68	1,160	35,91		

Bestimmung des Fuselöls im Branntwein. Zur Unterscheidung des Kartoffel- von Getreidespiritus lässt J. Otto*) das Fuselöl des Untersuchungsobjectes mit Aether ausschütteln, den Verdunstungsrückstand durch den Geruch prüfen, behufs quantitativer Bestimmung des in demselben enthaltenen Amylalkohols mit Chromsäuregemisch oxydiren und die gewonnene Valeriansäure als Baryumsalz wiegen. C. Krauch**) hat nun keinen wesentlichen Unterschied im Geruche der aus Kartoffelspiritus und aus Fruchtbranntwein erhaltenen Rückstände gefunden. Nach seinen Versuchen kann man den Augenblick, in welchem sämmtlicher Aether und Alkohol der Lösung sich verflüchtigt haben und der Amylalkohol sich zu verflüchtigen beginnt, nicht sicher erkennen. Das

*) Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe, 5. Aufl. 1860—62 Bd. 1 S. 561; vergl. auch diese Zeitschrift **6**, 275.

) Repert. d. analyt. Chemie **1, 375.

sowohl aus reinem als aus mit Amylalkohol versetztem Spiritus erhaltene Baryumsalz enthielt 51,57—51,97 % Baryum (essigsaurer Baryt enthält 51,8 %, valeriansaurer 38,60 % Baryum) und gab beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Alkohol keinen Geruch nach Valeriansäureäther, sondern nur einen Essigäthergeruch, bestand also aus essigsaurem Baryt.

Ich bemerke hierzu, dass die von Krauch angegebenen Zahlen insofern falsch sind, als $Ba C_4 H_6 O_4 = 255$ 53,73 % Baryum und $Ba C_{10} H_{18} O_4 = 339$ 40,41 % Baryum enthält. Der Baryumbestimmung nach bestand also das von Krauch analysirte Salz nicht aus essigsaurem Baryt allein, enthielt vielmehr noch circa 13—15 % valeriansauren Baryt. Es ist nicht erklärlich, wie ein solches Salz auch aus reinem Alkohol erhalten worden sein soll, und so dürfte entsprechende Aufklärung bezw. die Bestätigung der Angaben des Autors von anderer Seite abzuwarten sein, ehe über den Werth derselben ein definitives Urtheil gefällt wird. W. L.

Nach den Untersuchungen von L. Marquardt *) ist Aether allerdings ungeeignet zur quantitativen Extraction des Fuselöles, schon deshalb, weil, wie auch Krauch gezeigt hat, Fuselöl sich mit den Aetherdämpfen verflüchtigt. Nach Marquardt verdünnt man zur quantitativen Bestimmung des Fuselöles 150 *g* des zu untersuchenden Branntweines mit Wasser auf 12—15 Gewichtsprocente Alkoholgehalt und schüttelt dreimal mit je 50 *cc* Chloroform **) eine Viertelstunde lang aus, indem man jedesmal das Chloroform abtrennt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden zur Entfernung des in denselben gelösten Weingeistes dreimal je mit dem gleichen Volumen Wasser eine Viertelstunde lang tüchtig durchgeschüttelt. Das nunmehr alles Fuselöl, aber keinen Alkohol, enthaltende Chloroform wird mit einer Auflösung von 5 *g*

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **15**, 1370, 1661; vom Verfasser eingesandt.

**) Gewöhnliches Chloroform ist hierzu ungeeignet, man muss gereinigtes Chloralchloroform verwenden. Circa 220 *g* Chloralchloroform werden mit 3,5 *g* Kaliumbichromat, 1,4 *g* Schwefelsäure und etwas Wasser in fest verschlossener Flasche auf dem Wasserbade 6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln bei 85° C. digerirt, das Chloroform abdestillirt, das Destillat mit 1 *g* in Wasser aufgeschlämmtem Baryumcarbonat eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt und endlich das reine Chloroform abdestillirt Will man dasselbe noch reiner haben, so kann man noch mit Sodalösung schütteln, mit Wasser waschen, mit frisch geglühter Thierkohle behandeln, abfiltriren und unter Zurücklassung eines Restes auf dem Wasserbade rectificiren.

Kaliumbichromat in 30 *g* Wasser und 2 *g* Schwefelsäure übergossen und in einer starken, gut verkorkten Flasche circa 6 Stunden lang im Wasserbade bei 85° C. unter öfterem Umschütteln erhitzt. Nach beendeter Oxydation wird der Inhalt der Flasche inclusive Chloroform in einen Destillationskolben gebracht, der Rest mit Wasser nachgespült und bis auf circa 20 *cc* abdestillirt. Zum Rest füllt man circa 80 *cc* Wasser nach und destillirt nun bis auf einen Rest von circa 5 *cc* ab. Das mit dem Chloroform zwei Schichten bildende Destillat wird mit Baryumcarbonat vermischt und am Rückflusskühler etwa 30 Minuten lang digerirt. Dann destillirt man das Chloroform ab, verdampft den Rest auf dem Wasserbade bis auf circa 5 *cc*, filtrirt das überschüssige Baryumcarbonat ab, wäscht aus und verdunstet das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird mit Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure zu 100 *cc* gelöst. In 50 *cc* bestimmt man dann den Barytgehalt, in den andern 50 *cc* den Chlorgehalt. Die Quelle des letzteren ist die bei Behandlung der Chloroformlösung mit dem Oxydationsgemisch stattfindende, wenn auch, so lange man die vorgeschriebene Schwefelsäuremenge nicht überschreitet, nur geringfügige Zersetzung des Chloroforms. Die dem Chlorgehalte entsprechende Menge Chlorbaryum wird von dem Gesammt-Rückstande abgezogen, und aus dem Barytgehalte des Restes die Menge des vorhandenen Fuselöles so berechnet, dass man für ein Molecül Baryt zwei Molecüle Amylalkohol rechnet. Der Barytgehalt des nach Abzug des Chlorbaryums erhaltenen Salzrückstandes betrug in einem Controleversuch 40,07 %; valeriansaurer Baryt enthält 45,13 % Baryt. Es erhellt hieraus, dass der Rückstand auch Fettsäuren mit mehr als 5 Atomen Kohlenstoff, aber keine Essigsäure enthält, welch' letztere den Barytgehalt wesentlich erhöhen würde. Berechnet man jedoch wie oben vorgeschrieben auf Amylalkohol, so fallen die Resultate, wie die Beleganalysen ergeben, sehr befriedigend aus. Zur Bestimmung kleinerer Mengen Fuselöl als 0,1 pro mille 30 procentigen Weingeistes muss das doppelte der oben vorgeschriebenen Menge (150 *cc*) in Arbeit genommen werden.

Zum qualitativen Nachweis des Fuselöles verdünnt man 30—40 *g* Branntwein auf 12—15 % Alkoholgehalt mit Wasser, schüttelt mit 15 *cc* gereinigtem Chloralchloroform aus, wäscht die Chloroformlösung durch Schütteln mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt sie nach Scheidung von dem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten,

bis der Chloroformgeruch eben verschwunden ist. Den **Rückstand** versetzt man mit wenig Wasser, 1—2 Tropfen Schwefelsäure und allmählich mit so viel Kaliumpermanganatlösung, dass die Mischung nach 24 Stunden noch roth ist. Man lässt sie im verkorkten Reagensglase ruhig stehen. Bald bemerkt man den Geruch nach Valeraldehyd, später den des valeriansauren Amyläthers, bis zuletzt (nach 24 Stunden) die Mischung einen reinen Valeriansäuregeruch angenommen hat. Letzterer tritt so deutlich hervor, dass er selbst bei Gegenwart fremder Riechstoffe, z. B. des ätherischen Kümmelöles, noch zweifellos erkannt werden kann.

Das Vorkommen von Aconitsäure im Zuckerrohrsaft und Colonialzucker ist bekanntlich von Arno Behr *) constatirt worden. Henry B. Parsons **) macht nun darauf aufmerksam, dass klarer Sorghum-Zuckersaft nach dem Versetzen mit Kalk bis zu schwacher Alkalität bei dem folgenden Kochen in der Verdunstungspfanne einen der letzteren zäh anhängenden Absatz niederschlägt, welcher der Hauptsache nach aus aconitsaurem Kalk besteht. Bezüglich der näheren Angaben wird auf das Original Bezug genommen.

Eine Methode zur Prüfung von Sprengpulver auf seinen Werth hat Lerch ***) angegeben. Ich begnüge mich damit auf diese rein physikalische Methode aufmerksam zu machen.

Die Bestimmung des Stickstoffs in salpetersauren Aethern, welche bei der Analyse von Explosivkörpern oft von grösster Wichtigkeit ist, bewirkt F. Hess †) nach W. Hempel's Vorgange ††) volumetrisch und zwar mit Hülfe des Lunge'schen Nitrometers.†††)

Um möglichst scharfe Resultate zu erhalten, wird in der folgenden Weise vorgegangen. Man füllt zuerst durch einen bei *a*, Fig. 15, einzusetzenden Glastrichter das Rohr *a b* des Apparates, während der Glashahn *h*, Fig. 15 und 16, so gestellt ist, dass seine diametrale Bohrung die Communication zwischen dem Innern des Rohres *c d* auf dem Auf-

*) Diese Zeitschrift **17**, 104.

) The American Chemical Journal **4, No. 1; vom Verfasser eingesandt.

***) Berg- und Hüttenm. Ztg. **41**, 185.

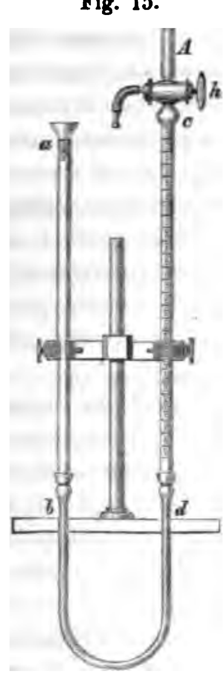
†) Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens; vom Verfasser eingesandt.

††) Diese Zeitschrift **20**, 82.

†††) Diese Zeitschrift **19**, 207.

satze *A* herstellt, die Luft über dem Quecksilber also durch jene Bohrung entweichen kann. Es gelingt, nachdem die in *a b* noch enthaltenen Luftblasen durch Drücken des Gummischlauches *b d* beseitigt worden, bei einiger Uebung ganz leicht, das Steigrohr *c d* durch allmähliches Tieferstellen mitsammt der Bohrung des Hahnes eben vollauf zu füllen und hierauf den Hahn zu schliessen. Um einen vollkommen gasdichten Verschluss zu erzielen, wird der Hahn vor dem Versuche mit reinem Vaselin gut geschmiert.

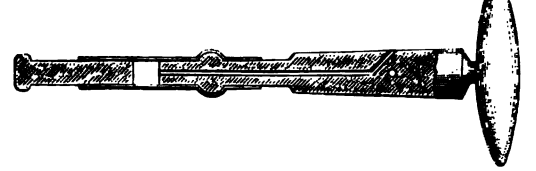
Fig. 15.



Es wäre wohl auch thunlich, das Quecksilber bis in den Aufsatz *A* steigen und dann durch den zweiten Weg des Hahnes in dessen axialer Bohrung ausfliessen zu lassen. Man kann aber hierbei nicht immer vermeiden, dass bei der dritten Hahnstellung, welche vor dem eigentlichen Versuche gegeben werden muss, und bei welcher weder das Rohr *c d*, noch der Becher *A* mit einer der Hahnöffnungen communiciren dürfen, nicht ein oder mehrere Tröpfchen Quecksilber auf den Grund des Bechers gelangen und späterhin einen Verlust an Stickoxyd veranlassen.

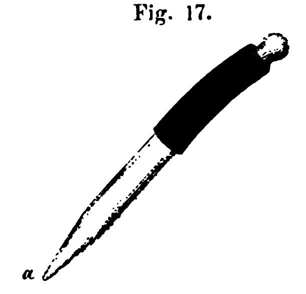
Ist das Rohr *c d* und die diametrale Hahnbohrung mit Quecksilber gefüllt, so ist der Apparat zum Versuche vorbereitet. Man löst nun eine gewogene Menge des zu untersuchenden salpetersauren Aethers (bei Nitromannit oder Nitroglycerin etwa 0,12, bei Nitrocellulose 0,15 bis 0,16 *g*) in der 40—60-fachen Gewichtsmenge concentrirter englischer Schwefelsäure, was schon bei gewöhnlicher Temperatur binnen wenigen Minuten gelingt. Zum Abwägen der in ziemlich engen Grenzen limitirten Menge für die Analyse bedient man sich, nach einer brieflichen Mittheilung des Verfassers, zweckmässig eines kleinen Tropfröhrchens mit enger Spitze und Gummischlauchverschluss am oberen Ende, wie es in Fig. 17 veran-

Fig. 16.



schaulicht ist. Erwärmung beschleunigt wohl erheblich, ist aber wegen der dabei zuweilen eintretenden, vorzeitigen Entbindung von Stickoxyd nicht rathsam. Die Lösung wird nun in den Aufsatzbecher *A* gegossen, und, nachdem das Rohr *c d* mit diesem entsprechend gehoben worden, durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes nach *c d* überführt. Das Probegläschen, in welchem die Lösung dargestellt worden, wird nochmals mit der gleichen Menge concentrirter Schwefelsäure durch Schütteln ausgewaschen, wobei man den das Gläschen schliessenden Daumen durch paraffinirtes Cigarettenpapier schützt. Die Waschsäure wird gleichfalls nach *A* gebracht, und von hier aus nach *c d* abgelassen.

Fig. 17.



Das Mitreissen von Luftblasen ist sorgfältig zu vermeiden; man sperrt den Hahn, sobald sich noch ein Tropfen der Flüssigkeit oberhalb der Hahnbohrung befindet.

Zum Schlusse wird die Schale noch mit einer geringen Menge wenig verdünnter Schwefelsäure (etwa 1 Theil Wasser, 2 Theile Säure, die Mischung gut abgekühlt) unter den genannten Vorsichtsmaassregeln nachgespült und der Hahn nach Ablassen dieses Restes gegen *c d* so gestellt, dass die axiale Bohrung mit *A* communicirt. Der freie Theil des durchbohrten Hahnkörpers wurde schon früher mit einem Stückchen Gummischlauch und einem Glasstäbchen verschlossen.

Sind zur Herstellung der Original-Lösung etwa 3 *cc*, ebensoviel zum Ausschütteln des Probegläschens und die gleiche Menge zum Nachspülen des Bechers *A* verwendet worden, so hat man etwa 9—10 *cc* Flüssigkeit im Messrohre, welches Quantum dem Zwecke der Analyse am besten entspricht. Das Einleiten der Gasentbindung durch wiederholtes Neigen und Aufrichten des Messrohres und das Zuendeführen desselben durch einige Minuten währendes, kräftiges Schütteln erfolgt wie bei der Untersuchung der Nitrose.

Zum Ausgleichen des Druckes beachte man, dass die mit Quecksilbersulfat beladene concentrirte Schwefelsäure ein specifisches Gewicht hat, welches sich zu jenem des Quecksilbers ungefähr wie 1 : 6,5 verhält.

Man misst also die Höhe der Schwefelsäureschicht und dividirt deren Betrag durch 6,5, um die Höhe der gleich stark gegendrückenden Quecksilbersäule zu finden.

Der Druckausgleich ist erst nach etwa einer halben Stunde, also nach erfolgtem Temperatur-Ausgleiche, zu bewirken, und sind dann erst alle nöthigen Ablesungen zu machen.

Die Resultate fallen um eine sehr geringe Grösse zu niedrig aus, wenn man das Ausspülen des Aufsatzes *A* mit concentrirter Schwefelsäure vornimmt. Das Anwenden von einer im obigen Verhältnisse verdünnten Säure aber bewirkt eine sehr vollständige Durchspülung und scharf richtige Resultate. Bezüglich der Beleg-Analysen verweise ich auf die Originalabhandlung.

G. Lunge*) empfiehlt diese von Hess angegebene Methode; ich muss mich damit begnügen, auf seine Originalabhandlung aufmerksam zu machen. Auch die zweite von Hess angegebene Methode zur Bestimmung des Stickstoffs durch Zersetzung der in concentrirter Schwefelsäure gelösten Salpeteräther mittelst Eisenvitriollösung kann nur erwähnt werden, weil dieselbe wesentlich Neues nicht bringt.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Ferrocyangehaltes im rohen Ferrocyankalium benutzt J. Tcherniac**) die folgenden Flüssigkeiten:

1. Eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat.
2. Eine titrirte Lösung desselben Salzes, von welcher jeder Cubikcentimeter einem Decigramm $K_4 Fe Cy_6, 3 H_2 \Theta$ entspricht.
3. Eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (50—100 *g* im Liter).

Zur Ausführung der Bestimmung wird eine gemessene Menge der zu untersuchenden Lösung (ungefähr 3 *g* Ferrocyankalium enthaltend) in einem dünnwandigen Maasskolben zu 500 *cc* mit Schwefelsäure angesäuert und mit so viel concentrirter Kaliumpermanganatlösung versetzt, dass die rothe Färbung nach einige Minuten langem Agitiren nicht verschwindet. Man lässt das Ganze ungefähr eine halbe Stunde lang stehen, fügt nach vollendeter Oxydation Aetznatron in grossem Ueberschuss zu, und erhitzt unter fortwährender Bewegung zum Sieden. Man versetzt nun die heisse Lösung mit so viel Eisenoxydulsulfat, bis der Niederschlag durch abgeschiedenes Eisenoxyduloxyd schwarz gefärbt ist, lässt erkalten, füllt zur Marke auf und filtrirt. In einem aliquoten

*) Dingler's polytechnisches Journal 245, 171. „Ueber die Analyse von Dynamiten."

**) Vom Verfasser als gedrucktes Manuscript eingesandt.

Theile (250 *cc*) des Filtrates bestimmt man die Menge des durch das schwefelsaure Eisenoxydul zurückgebildeten Ferrocyans — dessen Begleiter im rohen Salze durch die Oxydation in nicht reducirbare Verbindungen übergeführt werden — durch Titriren mit der hierzu bestimmten Kaliumpermanganatlösung, nachdem man mit Schwefelsäure angesäuert hat.

Von Mutterlaugen, welche 15 % oder weniger Ferrocyankalium enthalten, lässt man 10 *cc* zu 70 *cc* 95 procentigem Alkohol fliessen, welchem vorher ein wenig Essigsäure zugefügt ist. Das gefällte Ferrocyankalium wird mit 90 procentigem Alkohol bis zur neutralen Reaction ausgewaschen, auf dem Filter bei 100° C. getrocknet, in Wasser gelöst und mit Kaliumpermanganatlösung titrirt.

Bestimmung der Chinaalkaloide. Prollius*) schüttelt zur Bestimmung der Gesammtalkaloide 5 *g* gepulverte Chinarinde mit einer Mischung von 38,0 Theilen Weingeist, 10,0 Theilen Chloroform und 2,0 Theilen Salmiakgeist in einer verschlossenen Flasche durch, giesst nach einigen Stunden die Flüssigkeit so weit als möglich klar ab und vermischt sie mit 5,0 Theilen fein verriebenem Kalkhydrat. Letzteres entfärbt die weinrothe Lösung sofort, während die Alkaloide in Lösung bleiben. Die Lösung filtrirt man, wägt und verdunstet sie, wonach das Chinin firnissartig, die übrigen Alkaloide krystallinisch zurückbleiben, wenn die Verdunstung allmählich erfolgte. Aus dem Gewichte der Lösung lässt sich berechnen dem wievielsten Theile der zur Extraction verwendeten Flüssigkeitsmenge, beziehungsweise der in Untersuchung genommenen 5,0 *g* Chinarinde, dieselbe entspricht und aus dem des Abdampfungsrückstandes der Procentgehalt der Rinde an Alkaloiden.

Zur Bestimmung des Chinins und der in Aether löslichen Nebenalkaloide empfiehlt Prollius eine Mischung aus 88,0 Theilen Aether, 4,0 Theilen Salmiakgeist und 8,0 Theilen Weingeist. 3 *g* gepulverte Chinarinde werden mit 30 *g* dieser Mischung unter öfterem Durchschütteln einige Stunden lang macerirt. Nach dem Absetzenlassen des Pulvers giesst man 20 *g* der Lösung ohne Filtration klar ab und schüttelt dieselben mit 5—6 Tropfen oder so viel verdünnter Schwefelsäure durch, dass diese etwas vorwaltet. Die Alkaloide lagern sich als saure, dickflüssige, wässrige Lösung in der Ruhe am Boden des Glases ab. Man giesst den Aether ab und entzieht ihm durch wiederholtes Ausschütteln,

*) Arch. d. Pharm. **219**, 85.

zuerst mit 2 *g* dann mit 1 *g* Wasser, den letzten Rest der Alkaloide. Die vereinigten Lösungen der letzteren werden zur Verjagung des Weingeistes erwärmt und im tarirten Schälchen warm mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag lagert sich in diesem Falle harzig ab und kann leicht gewaschen und getrocknet werden.

Nach H. Kissel*) eignet sich das letztangegebene Verfahren (Aetherextraction) ausgezeichnet zur schnellen und genauen Bestimmung der Chinaalkaloide, doch erhält man mittelst desselben nicht allein Chinin (und Nebenalkaloide) sondern den Gesammtalkaloidgehalt der Rinden. H. Kissel macerirt die Rinde mit dem Lösungsgemisch 2 Stunden lang, verdunstet einen aliquoten, klaren Theil der Lösung, nimmt den Rückstand mit etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und heissem Wasser auf, filtrirt von ungelöstem Wachs und Chinasäure ab, fällt nach vollständigem Erkalten mit Natronlauge, sammelt die abgeschiedenen Gesammtalkaloide auf tarirtem Filter, trocknet bei 115° C. und wiegt. Auch J. E. De Vrij**) erkennt die Vorzüge des Prollius'schen Aetherextractionsverfahrens an, modificirt dasselbe jedoch so, dass er 10 *g* feinstes Chinarindenpulver mit 200 *g* vorgeschriebenen Lösungsgemisches***) unter öfterem Umschütteln macerirt, eine zu wiegende Menge der klaren Flüssigkeit abgiesst, im Wasserbade den Aether abdestillirt und den Rückstand unter Nachspülen mit etwas Alkohol in ein tarirtes Schälchen mit Glasstäbchen bringt. Durch Trocknen im Wasserbade erhält man die rohen Alkaloide. Diese werden behufs Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt und das Filter so lange ausgewaschen, bis das Filtrat durch Natronlauge nicht mehr getrübt wird. Das Filtrat wird mit Natronlauge und Chloroform in einem mit Stopfen und Hahn versehenen Scheidetrichter geschüttelt. Nach 12 Stunden sondert man die Chloroformschicht, welche alle Alkaloide enthält, ab, verdunstet (destillirt) das Chloroform, löst den Rückstand in Alkohol, verdunstet im tarirten Schälchen, trocknet, wiegt die reinen Alkaloide und berechnet deren Menge vom Theil auf's Ganze. Schliesslich würde man nach J. Biel's†) Ver-

*) Pharm. Centralhalle **22**, 556; Arch. d. Pharm. **220**, 120.

) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **20, 77 durch Chemiker-Zeitung **6**, 268.

***) De Vrij verwendet 92—95 procentigen Alkohol; der officinelle Weingeist, welchen Prollius jedenfalls im Auge gehabt hat, besitzt 90—91 Volumprocent.

†) Pharm. Zeitschr. für Russland **21**, 250; vom Verfasser eingesandt.

suchen am besten 20 *g* Rindenpulver mit 200 *g* des Prollius'schen Aetherextractionsgemisches in einer gut verschlossenen Flasche vier Stunden lang maceriren. schnell durch ein mit einer Glasscheibe bedecktes Faltenfilter filtriren und die Lösung, wenn roth gefärbt, durch 20 *g* fein gepulvertes Kalkhydrat entfärben. 100 *g* der filtrirten Lösung werden im Becherglase im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit einigen Tropfen Schwefelsäure und heissem Wasser aufgelöst, erkalten gelassen, filtrirt und das Filter genügend ausgewaschen. Das gesammte Filtrat (circa 40 *cc*) wird in einem engen Stöpselglase mit Ammoniak übersättigt und viermal mit je 20 *cc* Chloroform gründlich durchgeschüttelt. Das Chloroform wird mittelst Scheidetrichters von der wässrigen Lösung getrennt, im Becherglase verdunstet, der Rückstand bei 110° C. getrocknet und gewogen. Für genaue Bestimmungen sollen die Alkaloide nochmals in verdünnter Essigsäure gelöst, durch ein gewogenes Filter filtrirt und das ausgeschiedene, bei 110° C. getrocknete Harz in Abzug gebracht werden. Das von Prollius erst angegebene Verfahren (Chloroformextraction) liefert die Alkaloide nach Biel in sehr unreinem Zustande, extrahirt auch nicht den Gesammtgehalt derselben. Es wurden mittelst desselben nur 80 % Rohalkaloide, bezw. 73 und 70 % der nach dem Moens'schen von Hielbig verbesserten Verfahren *) bestimmten Alkaloidmenge an gereinigten Alkaloiden erhalten.

Bei einem Versuche mit Königschinarinde wurden in meinem Laboratorium erhalten:

a) nach Hager (Pikrinsäurefällung) . . 3,44 %

b) nach Prollius **) (Rohalkaloide) . . 4,65 %,

nach Reinigung der letzteren durch Auflösen in Essigsäure und Bestimmung des Ungelösten blieben für Reinalkaloide 2,99 %. Die Rinde war seitens der liefernden Firma mit einem Gehalt von 3,5 % declarirt.

W. L.

Die Bestimmung von Gummi im Succus Liquiritiae führt Madsen ***) aus, indem er 10 *g* Succus Liquiritiae mit 300 *cc* destillirtem Wasser extrahirt, filtrirt, auf 100 *cc* abdampft, mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. vollständig ausfällt und mit Alkohol wäscht bis die letzten Spuren Zucker entfernt sind. Alsdann wird der Niederschlag auf dem Filter

*) Vergl. diese Zeitschrift 20, 144.

**) Chloroformextraction

***) Pharm. Centralhalle 22, 480.

mit möglichst wenig Wasser gelöst, mit Kupfervitriollösung (1 : 10) versetzt und mit überschüssiger Sodalösung gefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und erst mit stärkerer, dann mit schwächerer Sodalösung ausgewaschen bis die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr gefärbt erscheint. Durch dieses Auswaschen mit Sodalösung gehen die durch das Kupfer ebenfalls gefällten Albuminate und Farbstoffe völlig in Lösung. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag auf dem Filter in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Wasser nachgewaschen und aus dieser Lösung das Arabin durch Zusatz von Alkohol (von 0,83 spec. Gew.) gefällt, auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Behufs Identificirung des gewogenen Niederschlages mit Arabin löst man denselben in wenig Wasser, theilt die Lösung in zwei Theile und prüft den einen Theil durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd, welches einen reichlichen weissen Niederschlag geben muss, den anderen kocht man (nach Reichel) mit Orcin und Salzsäure, wobei eine violette Farbe entstehen muss. Die gefundene Menge Arabin kann durch Multiplication mit 1,21 auf arabisches Gummi umgerechnet werden. In notorisch reinen Sorten Succus Liquiritiae fand Madsen bis gegen 4 % Arabin; bei einem höheren Gehalte würde auf absichtlichen Zusatz zu schliessen sein.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Ueber die Bestimmung des Harnstoffs im Blute hat W. v. Schröder*) eine Reihe sorgfältiger, methodischer Versuche ausgeführt. Zunächst prüfte v. Schröder das Verhalten des Harnstoffs beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung. In Bestätigung einer Angabe von Wöhler fand er, dass dabei eine Zersetzung des Harnstoffs stattfindet, wenn das Eindampfen bei 100° erfolgt; auch wenn vorher Oxalsäure zugesetzt wurde, tritt Verlust ein. Derselbe wird jedoch völlig vermieden, wenn das Einengen bei 60°—75° vorgenommen wird.

Weiter hat v. Schröder die verschiedensten Fällungsmittel des Harnstoffs in Bezug auf die Genauigkeit der Ausfällung untersucht und

*) Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmakologie **15**, 364.

sich überzeugt, dass das salpetersaure Quecksilberoxyd unter ihnen bei weitem den Vorzug verdient. Durch eine möglichst neutrale salpetersaure Quecksilberoxydlösung wird noch in einer Lösung von 0,001 *g* Harnstoff in 1000 *cc* Wasser eine wahrnehmbare Trübung erzeugt.

Da es unter Umständen von Wichtigkeit erscheint, den Harnstoff, statt ihn indirect aus seinen Zersetzungsproducten zu bestimmen, als solchen rein darzustellen und zu wägen, hat v. Schröder Versuche mit Lösungen von Harnstoff in Wasser und in Hühnereiweiss angestellt, um zu erfahren, in wie weit eine solche Isolirung ohne Verluste ausführbar ist. Nachstehendes Verfahren drückte die Verluste auf ein Minimum herab.

Die wenn nöthig von Eiweiss befreite Harnstofflösung wird mit einem bedeutenden Ueberschuss von salpetersaurem Quecksilberoxyd ausgefällt, mit Barytwasser bis zur eben noch wahrnehmbaren sauren Reaction neutralisirt, der Niederschlag zur völligen Entfernung der Alkalien gut ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mittelst Durchblasens von Luft, wird Barytwasser bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, Kohlensäure durchgeleitet, von dem aus Schwefelquecksilber und kohlensaurem Baryt bestehenden Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat eingedunstet. Das erhaltene, aus viel salpetersaurem Baryt und relativ wenig Harnstoff bestehende Gemenge wird nun in möglichst wenig Wasser gelöst und mit dem mehrfachen Volum absoluten Alkohols versetzt, wobei die Hauptmasse des salpetersauren Baryts herausfällt. Man filtrirt ab und verdampft zur Trockne; den Rückstand löst man in wenig absolutem Alkohol auf. fügt das 2—3 fache Volum Essigäther hinzu, filtrirt vom Niederschlag ab und dunstet zur Trockne ein. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation ist der salpetersaure Baryt völlig entfernt. Schliesslich wird der in Krystallen sich ausscheidende Harnstoff in Glasschalen im Exsiccator getrocknet und gewogen. Er darf keinen Baryt mehr enthalten.

Zu beachten ist, dass das bei Ausfällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zur Neutralisation verwendete Barytwasser frei sein muss von kohlensaurem Baryt. Gelangt kohlensaurer Baryt in den Harnstoff-Quecksilberniederschlag, so wird derselbe bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelbaryum übergeführt und kann bei dem nachfolgenden Luftdurchblasen zu unterschwefligsaurem Baryum oxydirt werden und Fehler bedingen. Wird zum Austreiben des überschüssigen Schwefel-

wasserstoffs ein kräftiger Kohlensäurestrom verwendet, so ist dieser Fehler nicht zu fürchten.

Wie aus dem eingangs Gesagten hervorgeht, muss das Eindampfen der harnstoffhaltigen Lösungen stets bei einer Temperatur unter 75° erfolgen. Aus demselben Grunde ist bei eiweisshaltigen Flüssigkeiten die Coagulation derselben in der Wärme zu vermeiden und durch die Fällung mit Alkohol zu ersetzen. Man versetzt mit 5 Volumen absoluten Alkohols, filtrirt nach 12 Stunden ab und engt zur Syrupconsistenz ein. Der mit warmem Wasser aufgenommene Rückstand kann wie eine wässerige Harnstofflösung weiter behandelt werden. Sollte die erhaltene Flüssigkeit noch Spuren von Eiweiss enthalten und trüb filtriren, so lässt sie sich durch Zusatz von überschüssigem Barytwasser und Einleiten von Kohlensäure bis zur sauren Reaction klären.

Mit Hülfe dieses Verfahrens konnte v. Schröder aus wässerigen Harnstofflösungen, die in 250 *cc* 0,1696—0,1810 *g* Harnstoff enthielten, im Mittel von 5 Versuchen 98,5 % desselben in Krystallen wieder gewinnen. Setzte er zu dem Eiweiss von zwei Hühnereiern 0,0054 *g*, in einem anderen Versuche 0,0019 *g* Harnstoff, so erhielt er im ersten Falle schöne lange Harnstoffnadeln, im zweiten Versuche zwar nur wenige aber noch makroskopisch wahrnehmbare Kryställchen. Ebenso gelang die Darstellung von Harnstoffkrystallen aus Rinderblut ohne Schwierigkeit, aus Schweineblut und Hundeblut jedoch nur dann, wenn die Coagulation des Eiweisses durch Erhitzen geschah.

Da dem in solcher Weise aus Blut erhaltenen Harnstoff öfter Verunreinigungen anhaften, so ist bei quantitativen Bestimmungen eine directe Wägung nicht immer zulässig. In solchem Falle führt v. Schröder den Harnstoff in die salpetersaure Verbindung über. Er löst in möglichst wenig Wasser, setzt etwas starke, abgekühlte Salpetersäure hinzu, lässt im Eisschrank abstehen, saugt die Mutterlauge mit einer Pipette ab und wäscht mit etwas Salpetersäure nach. Die noch feuchten Krystalle trocknet er in einem mit Natronkalk und Schwefelsäure beschickten Exsiccator bis zum constanten Gewicht. Der dabei eintretende, durch die Löslichkeit des salpetersauren Harnstoffs bedingte Verlust beträgt circa 0,01 *g* für 1 *cc* Mutterlauge. Die Ueberführung in oxalsauren Harnstoff ist mit viel grösseren Verlusten verbunden, selbst wenn man die Ausfällung in alkoholischer Lösung vornimmt.

Zur Identificirung sehr kleiner Mengen Harnstoff empfiehlt v. Schröder, ausser den bekannten Reactionen mit Salpetersäure und Oxalsäure,

nachstehende, welche namentlich gut anwendbar sind, wenn Verwechslung mit salpetersaurem Baryt oder salpetersauren Alkalien zu befürchten steht. Harnstoff ist in Chloroform unlöslich. Ueberschichtet man Harnstoffkrystalle unter dem Mikroskop mit einer Lösung von Brom in Chloroform, so sieht man an den Krystallen allenthalben Gasblasen auftreten. Salpetersaures Ammon gibt die gleiche Reaction, nicht aber ein anderes salpetersaures Salz. Um die Krystalle von salpetersaurem Ammoniak zu unterscheiden, überschichtet man sie mit einer Lösung von Platinchlorid in Essigäther, in dem beide unlöslich sind. Die Krystalle des salpetersauren Ammons gehen hierbei ohne Aenderung der Form in gelbe Pseudomorphosen von Platinsalmiak über, die Harnstoffkrystalle bleiben unverändert.

Da für grössere Reihen von Harnstoffbestimmungen im Blute die jedesmalige Isolirung zu umständlich erscheint, so benutzt v. Schröder in solchem Falle die Bunsen'sche Methode, indem er das nach obigem Verfahren resultirende Gemenge von salpetersaurem Baryt und Harnstoff mit wenig Wasser aufnimmt, filtrirt, auf ein bestimmtes Volum, gewöhnlich 25 *cc*, bringt und einen aliquoten Theil mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.

Bei der Ausführung der Bunsen'schen Bestimmung lässt v. Schröder eine Modification eintreten, die abgesehen von erheblicher Zeitersparniss namentlich den störenden Uebelstand, dass die Glasröhren beim Erhitzen unter Bildung von kieselsaurem Baryt angegriffen werden, beseitigt. Statt nämlich den erhaltenen kohlensauren Baryt mittelst Wägung zu bestimmen, wird die gebildete Kohlensäure gasometrisch gemessen. Man bedarf dazu einer Pflüger'schen Gaspumpe. Mit dieser verbindet man einen Recipienten, in den eine hinreichende Quantität concentrirter Citronensäure eingebracht und an den die Glasröhre, in welcher die Erhitzung vorgenommen wurde, luftdicht durch ein Kautschukrohr angesetzt wird, derart, dass sie anfangs mit Recipienten und Pumpe nicht communicirt, sondern durch einen Hahn abgesperrt ist. Nun wird Pumpe und Recipient evacuirt und durch Drehen des Hahnes die Citronensäure in die Röhre geleitet, um die Kohlensäure in Freiheit zu setzen. Man führt dies langsam aus, damit das heftig entweichende Ammoniak von der Citronensäure gebunden wird. Nun wird wieder evacuirt und das Rohr erwärmt. Die Röhren müssen in geneigter Stellung erhitzt worden sein, damit sich in der Spitze, die behufs Ansatz an die Pumpe abgesprengt wird, kein kohlensaurer Baryt befindet.

Von der Genauigkeit der Bestimmung auf diesem Wege zeugen mitgetheilte Analysen, in denen die Kohlensäure in kohlensaurem Baryt, zum Theil bei Anwesenheit von salpetersaurem Baryt, bestimmt wurde, sowie Controlversuche mit bekannten Mengen Harnstoff.

Der Nachweis von Harnstoff mittelst Oxalsäure lässt sich nach E. Brücke*) mit Vortheil in der Weise führen, dass die alkoholische Harnstofflösung mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure in Aether versetzt wird. Das Oxalat des Harnstoffs ist in Aetheralkohol relativ schwer löslich und scheidet sich aus. Noch vollständiger erfolgt die Fällung, wenn Harnstoff und Oxalsäure in Lösungen in Amylalkohol zusammengebracht werden. Der verwendete Amylalkohol darf sich mit Oxalsäure nicht bräunen, und nicht zu viel Aethylalkohol enthalten, da letzterer die Empfindlichkeit der Reaction beeinträchtigt. Gewöhnlich sind die ersterhaltenen Krystalle klein; beim Erwärmen der Flüssigkeit gehen sie wieder in Lösung und scheiden sich dann in besser ausgebildeten Gestalten ab. Für etwaige quantitative Bestimmung auf diesem Wege schlägt Brücke vor, zu der Lösung des Harnstoffs in Amylalkohol Oxalsäure in Substanz zuzusetzen, zu erwärmen, um grössere Krystalle zu erhalten, und schliesslich den Ueberschuss an Oxalsäure mittelst entwässerten Aethers zu entfernen.

Zum Nachweis der salpetrigen Säure im Blute bedienen sich G. Bertoni und C. Raimondi**) der Dialyse. Sind Nitrite vorhanden, so gehen sie in das Aussenwasser über, während die Eiweisssubstanzen zurückgehalten werden. Der Nachweis geschieht mittelst bekannter Reactionen entweder unmittelbar in dem eingeengten Diffusat oder in dem heiss bereiteten alkoholischen Auszug desselben, in welches die salpetrigsauren Salze mit Hinterlassung etwa vorhandener Eiweissspuren übergehen.

Ueber den Nachweis und die Darstellung von Phenolen und aromatischen Oxysäuren aus dem Harn berichtet E. Baumann,***) indem er seine und seiner Schüler einschlägige Erfahrungen in instructiver Weise zusammenfasst. Danach können im Harn vorkommen

1) mit den Wasserdämpfen flüchtige Phenole, welche durch Destillation des mit Salzsäure oder Schwefelsäure stark angesäuerten Harns er-

*) Monatshefte f. Chemie **3**, 195.

) Gazzetta chimica italiana **12 (1882). Von den Verfassern eingesandt.

***) Zeitschrift f. physiologische Chemie **6**, 183.

halten werden. Es sind dies Phenol ($C_6 H_6 O$), p-Kresol und o-Kresol ($C_7 H_8 O$). Minimale Spuren derselben lassen sich durch die Rothfärbung des Destillates beim Erwärmen mit einigen Tropfen Millon'schen Reagens' erkennen; sind irgend erheblichere Mengen vorhanden, so liefert Bromwasser einen mehr oder weniger deutlichen Niederschlag, der in der Regel nach einiger Zeit krystallinisch wird.

Zur Trennung von Phenol und o-Kresol von p-Kresol schüttelt Baumann die erhaltenen Destillate mit Aether aus, destillirt den Aether ab und kocht den Rückstand mit überschüssiger Kalilauge, um flüchtige stickstoffhaltige Substanzen zu enfernen. Aus der alkalischen Lösung werden die Phenole nach dem Ansäuern von Neuem mit Aether aufgenommen, der Aether wird verdunstet und der Rückstand nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Destillation unterworfen, wobei der weitaus grösste Theil des Phenolgemenges bei 196—202° übergeht. Nur ganz am Schlusse steigt das Thermometer über 230°. Die übergegangenen Phenole werden nun mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, die gebildeten Sulfosäuren mit Baryt neutralisirt, vom abgeschiedenen Baryumsulfat abfiltrirt, bis nahe zur Krystallisation eingedampft und mit überschüssigem, concentrirtem Barytwasser versetzt. Hierbei scheidet sich der in überschüssigem Barytwasser schwer lösliche p-kresolsulfosaure Baryt ab. Nach zwölf Stunden wird filtrirt, das Filtrat durch Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit und auf ein kleines Volum verdunstet. Erneuter Zusatz des gleichen Volums Barytwasser fällt den Rest des vorhandenen p-kresolsulfosauren Baryts. Das Filtrat von diesem Niederschlage auf's Neue von überschüssigem Baryt befreit und zur Trockene verdunstet, hinterlässt phenolsulfosauren und o-kresolsulfosauren Baryt. Aus diesem Gemenge kann durch Ueberführung in Kaliumsalze und Verdunsten der Lösung p-phenolsulfosaures Kali gewonnen werden.

Der Nachweis von o-Kresol kann bisher nur durch Schmelzen des um 200° siedenden Antheils der Phenole mit Aetzkali und Nachweis der gebildeten Salicylsäure geführt werden. Die Trennung derselben von der viel reichlicher entstandenen Paraoxybenzoësäure gelingt leicht durch Behandlung der trockenen Säuren mit Chloroform, in dem nur die Salicylsäure löslich ist.

Die Niederschläge von basisch p-kresolsulfosaurem Baryt werden in Wasser vertheilt und mit Kohlensäure zerlegt; die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung enthält reinen p-kresolsulfosauren Baryt.

Bei quantitativer Bestimmung der einzelnen Phenole werden die erhaltenen sulfosauren Barytsalze getrocknet und gewogen.

Der Harn von Mensch und Pferd enthält vorwiegend p-Kresol.

2) Nichtflüchtige Phenole. Brenzcatechin und Hydrochinon ($C_6H_6O_2$). Der zu untersuchende Harn wird mit Salzsäure stark angesäuert, ½ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Aether extrahirt: die Aetherauszüge werden zur Entfernung der Säuren mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, so lange sie sich bei mehrfacher Erneuerung noch färbt. Der nach Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand wird mit kleinen Mengen einer gesättigten Lösung von Chlornatrium oder Natriumsulfat ausgezogen, wobei Phenol, Kresol und noch andere Stoffe grösstentheils ungelöst zurückbleiben. Die fast farblosen Salzlösungen, welche die Dihydroxylbenzole enthalten, werden mit Wasser verdünnt und destillirt, so lange noch flüchtige Phenole übergehen. Nach dem Erkalten wird der Destillationsrückstand wieder mit Aether extrahirt, der nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende Syrup, welcher bei Gegenwart von nicht zu kleinen Mengen Hydrochinon zu einer Krystallmasse erstarrt, mit Wasser aufgenommen und mit Bleiacetat vollständig, aber mit Vermeidung eines Ueberschusses, ausgefällt. Der Bleiniederschlag in Wasser vertheilt und mit Schwefelsäure versetzt, gibt an Aether das Brenzcatechin ab, welches beim freiwilligen Verdunsten der Lösung, falls es nicht in zu kleinen Mengen vorhanden ist, in kaum gefärbten Prismen auskrystallisirt.

Das Filtrat des Bleiniederschlages, angesäuert und mit Aether extrahirt, liefert beim Verdunsten des Aethers einen gelb bis braun gefärbten, bei Gegenwart von Hydrochinon krystallinisch erstarrenden Rückstand, aus dem durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol oder Toluol das Hydrochinon rein gewonnen werden kann.

Zur Trennung von Hydrochinon und wenig Brenzcatechin kann man auch das trockene Gemenge mit kaltem Benzol wiederholt extrahiren und den Rückstand, der fast nur aus Hydrochinon besteht, durch Umkrystallisiren reinigen.

Brenzcatechin ist im Harn von Menschen stets in kleinen Mengen, reichlicher im Pferdeharn enthalten, in grösserer Menge tritt es nach Eingabe von Phenol oder phenolschwefelsaurem Kali oder Benzol auf. Hydrochinon ist im normalen Harn bisher nicht gefunden worden, sondern nur nach Einführung von Phenol oder phenolschwefelsauren Salzen.

3) Aromatische Oxysäuren. Dieselben gehen aus dem zum Syrup

eingeengten und mit Essigsäure stark angesäuerten Harn in Aether über, welcher sie beim Schütteln mit überschüssiger Sodalösung an letztere abgibt.

Normaler Weise enthält Menschenharn blos Paraoxyphenylessigsäure ($Є_8 H_8 Θ_3$) und Hydroparacumarsäure ($Є_9 H_{10} Θ_3$). Dieselben werden aus der Sodalösung durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether, Einengen des Aetherauszuges und Erwärmen bis zum Verjagen des grössten Theiles der Essigsäure, Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit neutralem Bleiacetat von dem grössten Theil der anhängenden Verunreinigungen befreit. Aus dem Filtrat vom Bleiniederschlag werden sie durch basisches Bleiacetat gefällt; der ausgewaschene und abgepresste Niederschlag, in Wasser zertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, gibt sie beim Schütteln an Aether ab, bei dessen Verdunsten ein stark saurer gelber Syrup zurückbleibt, der meist nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Tritt auch nach längerem Stehen keine Krystallisation ein, so ist es zweckmässig den Syrup in Wasser zu lösen, mit kohlensaurem Baryt zu kochen und aus der Lösung der Barytsalze die Säuren von neuem abzuscheiden. Die zum Krystallbrei erstarrte Masse wird abgepresst und aus wenig Wasser umkrystallisirt. Die Paraoxyphenylessigsäure krystallisirt dabei in langen, durchsichtigen Prismen und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus viel Benzol völlig rein erhalten (Schmelzpunkt 148°). Aus der eingedampften Mutterlauge wird durch Kochen mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Benzol die Hydroparacumarsäure aufgenommen, welche beim Erkalten noch gemengt mit Paraoxyphenylessigsäure krystallisirt. Eine Methode zur Trennung beider Säuren ist bis jetzt nicht bekannt.

Von anderen Oxysäuren ist unter pathologischen Verhältnissen Oxymandelsäure beobachtet worden. Schultzen und Riess*) haben dieselbe vor Jahren bei acuter Leberatrophie aufgefunden und neuerdings stiess Baumann im Harn bei Phosphorvergiftung auf einen Körper, der nach seinen Reactionen entweder Oxymandelsäure oder eine derselben sehr ähnliche Säure ist. Die Oxymandelsäure wird gleichfalls aus dem angesäuerten Harn mit Aether aufgenommen und aus der wässerigen Lösung nicht durch neutrales, wohl aber durch basisches Bleiacetat gefällt. in Wasser ist sie jedoch viel schwerer löslich als die oben besprochenen Oxysäuren und schmilzt bei 162°.

*) Diese Zeitsshrift 9, 426.

Im normalen Pferdeharn kommt überdies öfter Gallussäure ($C_7H_6O_5$) vor, welche wie die anderen Oxysäuren mit Aether extrahirt, aber aus der wässerigen Lösung schon durch neutrales Bleiacetat gefällt wird. Wird sie aus dem Bleiniederschlag nach dem Ansäuern wieder mit Aether aufgenommen und nach Abdunsten des Aethers in wässrige Lösung übergeführt, so kann sie mit Hülfe der gebräuchlichen Reactionen, schwarzblaue Färbung mit Eisenoxydsalzen und Reduction alkalischer Silberlösung, erkannt werden.

Zur Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn durch Gährung bringen Antweiler und P. Breidenbend*) nach im Laboratorium von Pflüger ausgeführten Versuchen einige neue Modificationen in Vorschlag, bei denen entweder der vergohrene Zucker aus der Menge des gebildeten Alkohols oder aber aus der Abnahme des specifischen Gewichts der Gährungsflüssigkeit berechnet wird. Um den Verlauf der Gährung möglichst zu beschleunigen, setzen Antweiler und Breidenbend zu je 100 *cc* diabetischen Harns 2 *g* weinsaures Kali-Natron, 2 *g* phosphorsaures Kali, sowie 10 *g* Hefe und bringen das Gährgefäss in eine Temperatur von 30—34°. Wenn nicht zu viel Zucker vorhanden ist, so ist unter diesen Verhältnissen die Gährung in 2—3 Stunden zu Ende, was man daran erkennt, dass die Hefe dann fast vollständig zu Boden gefallen ist.

Bei der Bestimmung des Zuckers aus der Menge des gebildeten Alkohols bedienen sich die Verfasser des Geissler'schen Vaporimeters. Da die Anwendung dieses Apparats die Entfernung der in der Gährflüssigkeit gelösten Kohlensäure voraussetzt, so fällen sie dieselbe durch Zusatz von Baryt in Substanz oder in Lösung oder noch besser in Form von Liebig'scher Barytmischung bis zum Eintreten alkalischer Reaction aus. Bei Ausführung der Bestimmung ist sonach das Verfahren folgendes. 25 *cc* des Zuckerharns werden unter oben angegebenen Bedingungen zur Vergährung gebracht, dann mit Baryt bis zur alkalischen Reaction versetzt und das Volum der Flüssigkeit genau bestimmt. Nun wird filtrirt, was ohne Anstand von statten geht, und mit dem klaren Filtrat die Bestimmung im Vaporimeter vorgenommen. Wenn nach dem völligen Erkalten des Apparates über der Flüssigkeit eine Luftblase bleibt, so ist die Bestimmung zu wiederholen.

Die vom Vaporimeter abgelesenen Gewichtsprocente Alkohol, mul-

*) Archiv f. die ges. Physiologie von E. Pflüger **28**, 179.

tiplicirt mit dem Volum der alkalisch gemachten Flüssigkeit in Cubikcentimetern und mit $^{9}/_{115}$ ergibt den Procentgehalt des Harns an Zucker.

Wird die Kohlensäure nicht durch Ausfällen mit Baryt, sondern durch Destillation entfernt, so hat man mit dem Uebelstand zu kämpfen, dass die Flüssigkeit sehr erheblich schäumt. Das Erhitzen darf daher nur langsam erfolgen. Es genügt von 25 *cc* Gährflüssigkeit ungefähr die Hälfte abzudestilliren, worauf in dem genau abgemessenen Destillat die Bestimmung des Alkohols mittelst des Vaporimeters vorgenommen wird. Die Berechnung ist die gleiche wie im vorigen Falle, nur dass statt des Volums der alkalisch gemachten Flüssigkeit jenes des Destillats in Ansatz gebracht wird.

Die von den Verfassern mitgetheilten Controlversuche, in denen der Zuckergehalt diabetischer Harne einerseits durch Titrirung nach Knapp unter Einhaltung der von Soxhlet*) gegebenen Vorsichtsmaassregeln, andererseits durch Gährung nach einer der oben gegebenen Vorschriften bestimmt wurde, zeigen eine ganz genügende Uebereinstimmung der Resultate. Es erscheint dies auffallend im Hinblick auf die von Pasteur festgestellte Thatsache, dass bei der Gährung ein Theil der Gesammtzuckermenge, gegen 6 %, durch Bildung von Glycerin, Bernsteinsäure, Fett und Cellulose verloren geht; die Verfasser vermuthen, dass die grosse Menge der angewendeten Hefe, trotzdem sie gut ausgewaschen wurde, bei der Gährung so viel Alkohol aus sich selbst bildete, als durch Bildung der Nebenproducte verloren ging.

Bei den Versuchen zur Bestimmung des Zuckergehaltes aus der Abnahme des specifischen Gewichtes der Lösung während der Gährung, fassten Antweiler und Breidenbend vorzugsweise die Beseitigung der Uebelstände in's Auge, welche einer allgemeineren Verwendung dieses bereits von Roberts, dann von Manassеïn**) empfohlenen Verfahrens im Wege stehen. Es sind dies die geringe Filtrirbarkeit der Hefe enthaltenden Gährflüssigkeit, ferner die Nothwendigkeit einer doppelten, zeitraubenden Bestimmung des specifischen Gewichts mittelst des Pyknometers oder der Mohr-Westphal'schen Wage.

Die Gährflüssigkeiten filtrirbar zu machen gelingt durch Erzeugung eines Niederschlages von chromsaurem Blei in denselben, wobei die Hefe mit niedergerissen wird. Zu diesem Behufe bedienen sich die Verfasser einer kalt gesättigten Lösung von neutralem chromsaurem Kali und

*) Diese Zeitschrift **20**, 447.
) Diese Zeitschrift **12, 236.

einer Lösung von neutralem essigsaurem Blei, welche derart gestellt ist, dass ein Volum derselben genau das gleiche Volum der Chromatlösung ausfällt und im Filtrate nur Kaliumacetat zurücklässt. Die Titrirung der Bleiacetatlösung auf die Lösung des chromsauren Kalis erfolgt in bekannter Weise; die Probe, ob noch Kaliumchromat oder Bleiacetat zuzusetzen ist, wird mit den betreffenden Reagentien in ein paar Tropfen der abfiltrirten Flüssigkeit gemacht, wie bei einer Chlorbestimmung nach Habel und Fernholz.*)

Die Ausführung der Zuckerbestimmung selbst gestaltete sich wie folgt: 100 *cc* Harn wurden mit genau 2 *g* Seignettesalz, 2 *g* phosphorsaurem Kali, 10 *g* Hefe und je 100 *cc* der Chromat- und der entsprechenden Bleilösung versetzt. Im klaren Filtrat wurde das specifische Gewicht bestimmt. Andererseits wurden 100 *cc* des Harns ebenfalls mit der gleichen Menge von Nährsalzen und Hefe versetzt, aber dann der Gährung überlassen und erst nach Beendigung derselben mit Chromat- und Bleilösung versetzt, filtrirt und zur Ermittelung des specifischen Gewichtes verwendet. Die Differenz der specifischen Gewichte mit 263 multiplicirt ergab den Gehalt des Harns an Zucker in Procenten. z. B.

Zuckerharn + Kaliumacetat zeigte ohne Gährung	1,0559	spec. Gew.
nach der Gährung	1,0377	« «
Differenz der specifischen Gewichte:	0,0182	

$0,0182 \times 263 = 4,79$ % Zucker.

Die Anwendung des von den Verfassern empirisch ermittelten Factors 263 setzt die Verwendung von Lösungen der von ihnen benutzten Concentration voraus. Da die bei gegenseitigem Ausfällen von chromsaurem Kali mit essigsaurem Blei in Lösung verbleibende Menge essigsaures Kali stets die gleiche ist, so erfahren die Harne durch diese Behandlung eine nahezu gleich bleibende Aenderung des specifischen Gewichts (D) und zwar beträgt dieselbe unter den oben gegebenen Bedingungen im Mittel 0,0178. Ist dieser Werth ein für allemal bestimmt, so genügt es das specifische Gewicht des nativen und des mit den nöthigen Zusätzen vergohrenen und ausgefällten Harns zu kennen. z. B.

Specifisches Gewicht des nativen Harns =	1,0380
D =	0,0178
Spec Gew. des Harns mit allen Zusätzen ohne Gährung =	1,0558
nach der Gährung =	1,0377
Abnahme =	0,0181

$0,0181 \times 263$ ergibt als Zuckergehalt: 4,76 %.

*) Diese Zeitschrift **20,** 312.

Für praktische Zwecke kann die Bestimmung noch weitere Vereinfachung erfahren, wenn die Filtration umgangen wird und die Ermittelung des specifischen Gewichts mittelst eines empfindlichen Urometers geschieht. Die in der Flüssigkeit vorhandene Hefe hat nämlich nur dann einen wesentlichen Einfluss auf das specifische Gewicht derselben, wenn sie in ihr vertheilt ist; hat sich der grösste Theil derselben zu Boden gesetzt, so ist eine Veränderung des specifischen Gewichts durch dieselbe mit dem Urometer nicht nachzuweisen, auch wenn das Instrument noch 0,0005 des specifischen Gewichtes anzeigt. Da überdies vergleichende Bestimmungen mit Pyknometer einerseits und Urometer *) andererseits den Verfassern nur Differenzen ergaben, welche in Zuckerprocenten ausgedrückt über ± 0,08 nicht hinausgingen, so empfehlen sie schliesslich nachstehende einfache Form der Bestimmung:

Man ermittelt mit dem Urometer das specifische Gewicht des nativen Zuckerharns (A), misst dann 100 *cc* ab, versetzt mit Nährsalzen und Hefe in dem oben angegebenen Verhältniss, lässt vergähren, erkalten und bringt dann in einen Cylinder, in welchem, wenn die Hefe zu Boden gefallen ist, das specifische Gewicht der schwach trüben Flüssigkeit (B) neuerdings bestimmt wird.

Dabei ist zu beachten, dass die Temperaturen, bei denen die specifischen Gewichte ermittelt werden, die gleichen sind.

Nach Ermittelung der Verfasser beträgt die Steigerung des specifischen Gewichts des Harns durch Zusatz der Nährsalze (D) 0,022, der Factor, mit welchem die Differenz des specifischen Gewichts vor und nach der Gährung multiplicirt werden muss 218. (Roberts fand diesen Factor für die filtrirte Flüssigkeit zu 230, Manassein zu 219.) Die Berechnung ist die gleiche wie im vorigen Fall, sie geschieht nach der Formel $(A + D - B)\,218$ und ergibt direct den Zuckergehalt in Procenten.

Die von Antweiler und Breidenbend mitgetheilten Belege zeigen auch für dieses einfache Verfahren eine für praktische Zwecke genügende Uebereinstimmung mit den nach Knapp-Soxhlet ermittelten Werthen.

---

*) Die Verfasser bedienten sich eines Instruments von Dr. Geissler's Nachfolger F. Müller in Bonn, das zugleich eine Thermometerscala trug.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Zur Ermittelung des Arseniks in Stoffmustern etc. oxydirt Emil Lyttkens*) die vorgeschriebene Menge**) mittelst verdünnter Schwefelsäure und Kaliumchlorat, reducirt etwa gebildete Arsensäure durch Zusatz von Natriumsulfit, filtrirt und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach zwölf Stunden wird wieder filtrirt, der Niederschlag auf dem Filter mit warmer Lösung von Ammoniumcarbonat behandelt und die erhaltene Lösung von Schwefelarsen nebst geringen Mengen organischer Substanz auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird von Neuem mit Schwefelsäure und Kaliumchlorat oxydirt und die erhaltene Flüssigkeit so lange verdampft, bis sie chlorfrei und farblos geworden ist. Dieselbe wird nunmehr in den Marsh'schen Apparat gebracht und das Reductionsrohr ungefähr 20 Minuten glühend erhalten. Da man auf diese Weise alles in der Probe befindliche Arsen in 2—3 *cc* Schwefelsäure concentrirt und frei von organischer Substanz erhält, so kann als Entwickelungsgefäss des Marsh'schen Apparates ein 30 *cc* fassender Reagircylinder verwendet werden. Das Wasserstoffgas wird durch ein kleines Kugelrohr mit Schwefelsäure getrocknet, bevor es in das Reductionsrohr tritt.

Um homogenes Zink zu erhalten, schmilzt Verfasser eine grössere Menge im Porzellantiegel, rührt gut um, giesst die Masse in eine hölzerne Rinne zur Stange, schmilzt letztere hierauf vor der Gebläselampe und lässt das flüssige Metall auf eine Porzellanplatte träufeln, so dass man es in Form von dünnem Blech erhält.

Gegen die Methode Lyttkens' könnte man den Einwand erheben, dass sie das entwickelte Wasserstoffgas mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure trocknet, welch' letztere bekanntlich den Arsenwasserstoff zersetzt.***)

*) Landw. Versuchsstationen **26**, 305.

**) Nach dem schwedischen „Giftgesetze" soll eine Waare als arsenhaltig angesehen werden, wenn aus einer Probe von 440 *qcm* Grösse bei gedruckten Zeugen, Tapeten und Rouleaux und aus einer Probe von 220 *qcm* Grösse bei gefärbten Zeugen ein schwarzer oder schwarzbrauner, theilweise undurchsichtiger Arsenspiegel in einem Rohre von 1,5—2 *mm* lichtem Durchmesser dargestellt werden kann.

***) Vergleiche Dragendorff, die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften, Petersburg, 1876, S. 336.

Um mich über den Einfluss der Schwefelsäure, sowie nebenbei auch der Zerstörung mit Schwefelsäure (statt Salzsäure) und chlorsaurem Kali auf den Nachweis kleinster Mengen Arsen zu orientiren, habe ich in meinem Laboratorium folgende vier Versuche angestellt:

1. Der von Lyttkens vorgeschriebene Entwickelungs-Apparat (30 *cc* haltender Reagircylinder) wurde mit einem Chlorcalciumrohr montirt und der Nachweis des Arsens in gewöhnlicher Weise versucht, nachdem eine 0,00005 *g* $As_2 O_3$ enthaltende Menge wässeriger Lösung von arsenigsaurem Natron zugegeben war. Eine halbe Stunde nach dem Zufügen des Arsens hatte sich an der hinter der glühenden Stelle des Reductionsrohres befindlichen Verengung ein kaum sichtbarer, matter, hellbräunlicher Hauch angesetzt, welchen ich ohne Kenntniss der näheren Umstände nicht für Arsen gehalten haben würde. Das benutzte Chlorcalcium war von mir aus Marmor und chemisch reiner Salzsäure bereitet; es war sehr porös, wog rund 3 *g* und die Auflösung desselben in Wasser reagirte schwach alkalisch.

2. Es wurde der Lyttkens'sche Original-Apparat angewendet; die tiefste Stelle des Trockenrohres befand sich zwischen der ersten und zweiten Kugel (nach dem Entwickelungsgefäss) und war mit circa 1 *g* concentrirter Schwefelsäure abgesperrt. 0,00005 *g* arsenige Säure gaben nach einer halben Stunde einen unverkennbaren, glänzend braunen Arsenspiegel von etwa 3 *mm* Länge, hinter welchem sich in circa 5 *mm* Entfernung noch ein starker, schwärzlicher, pulvriger Anflug zeigte.

3. Ungefähr 80 *qcm* Filtrirpapier wurden nach Zugabe einer 0,00005 *g* arsenige Säure haltenden Lösung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wie gewöhnlich zerstört, das Reactionsproduct nach Zugabe von etwas Wasser filtrirt und die filtrirte Flüssigkeit direct in den Lyttkens'schen Apparat (wie im zweiten Versuche) gebracht. Nach halbstündigem Warten war auch nicht der geringste Beschlag hinter der geglühten Stelle des Reductionsrohres zu bemerken.

4. Ungefähr 80 *qcm* Filtrirpapier wurden nach Zugabe einer 0,00005 *g* arsenige Säure ($As_2 O_3$) haltenden Lösung mit derselben Menge chlorsaurem Kali wie bei 3 und einer entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure zerstört, was leichter und vollständiger geschah als im vorigen Versuch, und sonst verfahren wie bei 3. Es entstand ein unverkennbarer Arsenspiegel von dem Aussehen des im Versuch 2 erhaltenen Spiegels, doch war derselbe merklich schwächer, als bei Versuch 2.

Diese Versuche zeigen, dass unter Umständen die Anwendung von Schwefelsäure zum Trocknen des aus dem Entwickelungsgefäss des Marsh'schen Apparates tretenden Gases schärfere Resultate gibt, als diejenige von Chlorcalcium, dass ferner die Zerstörung von Papier mit Hülfe von Schwefelsäure und chlorsaurem Kali besser gelingt und den directen Nachweis des Arsens in der Reactionsflüssigkeit mit Hülfe des Marsh'schen Apparates besser ermöglicht, als diejenige mit Salzsäure und chlorsaurem Kali. Ich bemerke noch, dass bei keinem Versuche Wasser im Reductionsrohr sich zeigte, sowie, dass alle verwendeten Reagentien bei Blancoversuchen ohne Arsenzusatz auch keine Arsenspiegel gaben. Die lichte Weite des zu den Reductionsröhren verarbeiteten Verbrennungsrohres betrug rund 10 *mm*. W. L.

Beiträge zur gerichtlichen Chemie einiger Pflanzenalkaloide. Unter den in den letzten Jahren eingehender untersuchten Alkaloiden besitzen namentlich das Gelsemin der Gelsemiumwurzel, das Quebrachin und Aspidospermin der Quebrachorinde, das Geissospermin und Pereirin der Pereirorinde in ihren chemischen Reactionen so grosse Aehnlichkeit mit den Strychnosalkaloiden, dass Dragendorff*) sich veranlasst sah, das Verhalten der genannten Alkaloide behufs Nachweisung und Unterscheidung derselben auch von den Strychnosalkaloiden, speciell mit Rücksicht auf seinen bekannten Gang zur Ermittelung der Alkaloide, durch mehrere seiner Schüler studiren zu lassen. Seiner sehr eingehenden Veröffentlichung entnehme ich Folgendes:

A. Quebrachoalkaloide (nach Ed. Czerniewski). Aspidospermin wird leicht in farblosen Krystallen erhalten, welche sich bei 14° in circa 6000 Theilen Wasser, in 48 Theilen 90procentigem Alkohol, in 106 Theilen alkoholfreiem Aether lösen. Quebrachin krystallisirt nach Hesse aus Alkohol in kleinen, farblosen Prismen, die schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol sind. Aspidospermin kann aus sauren wässerigen Auszügen nicht durch Petroläther und Benzin, wohl aber durch Chloroform ausgeschüttelt werden. Aus ammoniakalisch gemachter, wässeriger Lösung geht es schwer in Petroleumäther, leichter in Benzin, sehr leicht in Chloroform und Amylalkohol über. Quebrachin wird der sauren wässerigen Lösung nicht durch Petroleumäther, schwer durch Benzin, leichter durch Chloroform entzogen; es kann aus ammoniakalisch gemachter

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland **21**, 552; vom Verfasser eingesandt.

Wasserlösung in Spuren durch Petroleumäther, leichter durch Benzin, namentlich aber durch Chloroform und Amylalkohol isolirt werden. Beide Alkaloide wurden aus Auszügen, welche das Lösliche von 5 und selbst 1 *g* Quebrachorinde enthielten, in der Menge isolirt, dass ihre wichtigeren Reactionen angestellt werden konnten. Die mit Weingeist bereitete Tinctur der Quebrachorinde enthält so wenig Alkaloide, dass die letzteren aus einer 10 *g* Rinde entsprechenden Menge Tinctur sich kaum so isoliren liessen, dass sie erkannt werden konnten. Bei Aufsuchung der Quebrachoalkaloide sind also die Ausschüttelungen der sauren Lösungen hauptsächlich zu berücksichtigen; die Strychnosalkaloide gehen nur aus alkalischer Lösung in die Ausschüttelungen über (Brucin höchstens spurenweise aus saurer Lösung in Chloroform).

Aspidospermin gibt die von Fraude*) beschriebene Reaction beim Erwärmen mit Ueberchlorsäure noch deutlich bei Anwendung von 0,00025 *g* in 2 *cc* Flüssigkeit, schwach angedeutet bei 0,0002 *g*. Bei so kleinen Mengen erwärmt man zweckmässig nur so lange, bis eben Röthung zu erkennen ist, lässt dann aber im Reagensglase 24 Stunden lang kalt stehen. Besser gelingt der Versuch, wenn man das Alkaloid in 2 *cc* verdünnter Schwefelsäure aufnimmt und mit einigen Körnchen Kaliumchlorat erwärmt. Gelsemin färbt sich beim Erwärmen mit Ueberchlorsäure schwach gelblich (Schwarz). Löst man nach Schwarz Aspidospermin in verdünnter Schwefelsäure (1 : 8), schichtet diese Lösung über 2—3 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und fügt dann einige Körnchen Kaliumchlorat hinzu, so tritt eine röthliche Grenzzone ein, die ebenso auch mit Brucin, Gelsemin und Quebrachin erhalten wird. Erhitzt man Lösungen von Aspidospermin oder Gelsemin mit Schwefelsäurebihydrat und Kaliumchlorat, so bleiben sie farblos, während Strychnin sich roth bis schwarzbraun färbt. Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat färbt sich Aspidospermin nicht oder schwach bräunlich, ebenso treten Farbenreactionen desselben mit reiner Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, Selenschwefelsäure nicht ein; mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd färbt es sich nur bräunlich oder roth. Bräunliche, blaue oder violette Färbungen werden in dieser Mischung um so weniger beobachtet, je reiner das Aspidospermin ist. Kocht man den durch Platinchlorid erhaltenen Niederschlag mit der Flüssigkeit, aus welcher er gefällt wurde, so löst er sich mit tief violetter Färbung.

*) Diese Zeitschrift **19**, 86, 88.

Quebrachin wird von Schwefelsäure mit bläulicher, allmählich dunkler werdender Färbung*) gelöst, durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat**) ähnlich dem Strychnin blau gefärbt, doch treten die violetten Streifen, welche durch Bichromat entstehen, nach Schwarz langsamer ein und der spätere Uebergang in eine rothe Färbung ist nicht so deutlich beim Quebrachin zu erkennen. Mit Schwefelsäuretrihydrat und Kaliumbichromat tritt beim Quebrachin keine Farbenreaction ein (Schwarz). Lässt man auf die Lösung des Quebrachins in Schwefelsäure Mangansuperoxyd einwirken, so zeigt sich — ebenso beim Gelsemin — die blauviolette Färbung viel schöner und dunkler, als bei Anwendung von Bichromat (Schwarz). Schwefelsäuretrihydrat ist auch zu dieser Reaction unbrauchbar (Unterschied von Strychnin und Gelsemin). Die Blaufärbung mit Fröhde's Reagens, welche vor Allem eine Unterscheidung vom Strychnin gestattet, tritt deutlich mit 0,0003 *g* Quebrachin ein. Die violette Färbung macht später einer grünen Platz; in dieser grün gewordenen Lösung bewirkt eine Spur Salpeterpulver oft noch eine rothviolette, Kaliumbichromat eine blauviolette Färbung. Schwefelsäure und Zucker geben mit Quebrachin allmählich kirschrothe Färbung, ebenso Gelsemin, nicht aber Strychnin und Aspidospermin. Eisenhaltige Schwefelsäure löst Quebrachin blauviolett, schnell in braun übergehend (Aspidospermin nicht). Aspidospermin wird im Körper zwar resorbirt, aber allmählich zersetzt, so dass seine Zersetzungsproducte, welche zum Theil im Harn auftreten, zwar noch alkaloidisch reagiren, die wichtigeren Reactionen der Muttersubstanz jedoch verloren haben. Am ersten wird man es im Mageninhalte und nur nach sehr grossen Dosen auch wohl in der Leber wiederfinden. Quebrachin wird im Körper bedeutend schwerer zersetzt, nach der Einführung per os wird man es vorzugsweise im Erbrochenen, im Magen- und Darminhalte, in der Leber, im Blute und im Harn aufzusuchen haben.

B. Alkaloide der Pereirorinde nach (Ed. Czerniewski). Saure Auszüge der Pereirorinde gaben an Petroleumäther nichts, an Benzin einen alkaloidischen Körper ab, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure anfangs bräunlich, später bläulich werdend löste. Sal-

*) Nach Dragendorff löst concentrirte Schwefelsäure das Quebrachin braun; durch Salpeter entsteht in dieser Lösung eine blaue Färbung, welche nach Zugabe von Natronlauge keine rothe Mischung (wie beim Colchicin und Colchiceïn) entstehen lässt.

**) Noch bei Gegenwart von 0,0003 *g*.

petersäure von 1,13 spec. Gew. löste roth, Fröhde's Reagens blau (auch bei 0,0003 *g*) eisenoxydhaltige Schwefelsäure schiefergrau, Schwefelsäure und Bichromat gaben violette Streifen wie beim Strychnin, Schwefelsäure und Salpeter schöne Rothfärbung. Gold- und Platinchlorid gaben Niederschläge (des Geissospermins) und auch Pikrinsäure lieferte noch bei starker Verdünnung ein Präcipitat. Nach fünfmaliger Benzolausschüttelung war die saure wässerige Lösung erschöpft, Chloroform entzog derselben nunmehr noch bedeutende Mengen alkaloidischer Substanz, welche in ihrem Verhalten zu Reagentien dem Brucin ausserordentlich ähnlich ist. Es unterscheidet sich das hier isolirte Alkaloid — Pereirin — vom Brucin jedoch namentlich dadurch, dass es in Lösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser durch Goldchlorid fast sogleich roth gefällt wird (selbst noch bei 0,003 *g*); der Niederschlag wird beim Stehen und Erwärmen noch schöner roth. Brucin besitzt diese Eigenschaften nicht, Pereirin wird durch Platinchlorid unter ähnlichen Umständen hellgelblich gefällt und der Niederschlag wird beim Erwärmen bräunlich. Pereirin färbt sich beim Erwärmen mit Quecksilbernitratlösungen nicht roth, wie Brucin dies thut. Die Lösung des Pereirins in Salpetersäure von 1,13 spec. Gew. wird, nachdem die rothe Färbung nachgelassen, durch Zinnchlorür nicht blauviolett, wie das beim Brucin der Fall ist. Geissospermin wird aus saurer wässeriger Lösung auch durch Chloroform, aus alkalischer durch Benzin, Chloroform und Amylalkohol isolirt. Pereirin wird aus saurer Lösung nicht durch Benzin, aus alkalischer aber sowohl durch Petroläther wie Benzin, Chloroform, Amylalkohol gewonnen. Das dem Strychnin ähnliche Geissospermin scheint dem zersetzenden Einflusse des Thierkörpers besser zu widerstehen, als das Pereirin.

C. Alkaloide der Gelsemiumwurzel (nach Ed. Schwarz). Nach Wormley enthält die Gelsemiumwurzel das Alkaloid Gelsemin und eine saure Substanz, welche nach Robins identisch mit Aesculin ist. Beide Körper eignen sich sehr gut zum Nachweise einer Vergiftung mit Gelsemiumwurzel. Aesculin wird aus den sauren Auszügen durch Chloroform, Gelsemin aus alkalischer Lösung durch Benzin und Chloroform extrahirt. In Mischung mit Speisebrei konnten nach 0,5 Gelsemiumwurzel daran erkannt werden, dass Chloroform der sauren Flüssigkeit Aesculin in kleinen, zu Kugeln zusammengelagerten Krystallen (unter dem Mikroskop gut erkennbar) entzog, während die später alkalisch gemachte wässerige Flüssigkeit an Benzol eine zum chemischen Nachweis

genügende Menge Gelsemin angiebt. Von Strychnin, mit dem es um so leichter verwechselt werden kann, je unreiner die Alkaloide isolirt werden, unterscheidet sich das Gelsemin hauptsächlich durch folgende Reactionen. Löst man Gelsemin in Schwefelsäurebihydrat und giebt dann Bichromat hinzu, so entstehen blaue Streifen, welche in Violett und Kirschroth übergehen, es zeigen sich aber doch schon hier und da grüne Punkte und Streifen und die ganze Mischung wird bald schmutzig grasgrün. Lässt man aber Schwefelsäuretrihydrat und Bichromat auf Gelsemin einwirken, so geht die kirschrothe Färbung schnell in eine intensiv grüne oder blaugrüne über (Strychnin wird hellroth), ganz ähnliche Erscheinungen geben die Lösungen des Alkaloides in Schwefelsäurebi- oder -trihydrat mit Ceroxyd, Mangan- oder Bleisuperoxyd. Schwefelsäure färbt das mit sehr dicker Zuckerlösung gemengte Alkaloid allmählich roth (Strychnin nicht). Beim Kochen mit Schwefelsäurebihydrat und Kaliumchlorat bleibt Gelsemin ungefärbt, Strychnin wird dunkel rothbraun. Aus einer Lösung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid scheidet Gelsemin Berlinerblau ab, Strychnin nicht. Die Trübung, welche Chlorwasser in Gelseminlösungen veranlasst, tritt noch in 1000facher Verdünnung ein; ist das Gelsemin nicht rein, so entsteht eine gelbliche Färbung dabei.

Aesculin löst sich in 672 Theilen kaltem und 12,5 Theilen warmem Wasser, ist in Alkohol leicht, auch in Aetheralkohol, nicht aber in reinem Aether löslich, krystallisirt in Nadeln, die oft zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind, und hat in Wasserlösung (1 : 1500000) starke Fluorescenz in Blau, welche durch Zusatz von Alkali bedeutend gehoben wird. Aesculin ist ein Glykosid, welches durch verdünnte Säuren leicht in Glykose und Aesculetin gespalten wird. Letzteres ist gelblich, krystallinisch, in Wasser bedeutend schwerer löslich als Aesculin und kann mit demselben aus saurer wässeriger Lösung durch Chloroform ausgeschüttelt werden, geht aber aus saurer Lösung viel leichter in Amylalkohol über. Uebrigens würde letzterer auch schon Gelsemin lösen. Wird Aesculetin durch Chloroform ausgezogen, so färbt sich das mit heissem Wasser behandelte Gemenge mit Aesculin auf Zusatz eines Tropfens Kalilösung gelb. Eisenchlorid färbt die Aesculetin enthaltende Lösung grün, die des reinen Aesculins nicht. Reines Aesculin wird in Wasserlösung durch Chlorwasser, ebenso wie Brucin, schön roth gefärbt. Aesculin löst sich in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht mit gelber Farbe auf und diese Lösung wird durch überschüssige Kalilauge roth

gefärbt. Goldchlorid färbt Aesculinlösung grün, concentrirte heisse Lösung blau und allmählich entsteht ein Niederschlag von reducirtem Gold. Aesculetin färbt sich in heiss bereiteter Wasserlösung mit Goldchlorid himbeerroth. Kupfersulfatlösung bleibt mit Aesculin blau und wird mit Aesculetin grün. Aus Ferridcyankalium und Eisenchlorid wird sowohl durch Aesculin als durch Aesculetin Berlinerblau abgeschieden.

Mengt man Aesculin trocken mit etwa 6 Theilen Salpeter, gibt dann wie bei der Langley'schen Probe auf Pikrotoxin wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu, mit der man gleichzeitig durchknetet, so entsteht eine Mischung, welche durch concentrirte Natronlauge dunkelroth gelöst wird (Aesculetin gibt rothbraune Färbung). In dieser Reaction verhält sich das Aesculin sehr ähnlich dem gleichfalls aus saurer Lösung durch Chloroform isolirbaren Pikrotoxin, mit welchem es auch die Fähigkeit theilt, alkalische Kupferlösung zu reduciren.

Berichtigungen.

Im Generalregister zu Band 11—20 dieser Zeitschrift S. 142 bei Pikrinsäure lies „Nachweis im Bier **12**, 450; **13**, 67; **18**, 618“ statt „**18**, 450.“

Im 21sten Jahrgang dieser Zeitschrift S. 461 Zeile 9 v. u. lies „**27**, 275“ statt „**17**, 275.“

Preisaufgabe des Verbandes deutscher Müller.

Von dem Wunsche geleitet die Zuverlässigkeit der Fabrikate des deutschen Mühlen-Gewerbes immer mehr und mehr zu begründen und dem Publikum sowohl. als dem Gewerbe selbst, den möglichst grössten Schutz gegen Beimischungen irgend welcher Art, sei es mit organischen oder unorganischen Substanzen, zu bieten, setzt der Verband deutscher Müller einen Preis von **Ein Tausend Mark** aus für die Auffindung eines Verfahrens, durch welches Weizen- und Roggenmehl auf etwaige Beimischungen von Jedermann leicht und zuverlässig untersucht werden kann.

Die betreffenden Arbeiten sind versiegelt und mit Motto versehen bis zu dem 15. Mai 1883 an den Vorsitzenden Herrn **Jos. J. van den Wyngaert in Berlin W.,** Bülowstrasse 15/16 zu senden. Die Bewerbung ist international. Die eingesandten Preisschriften müssen in deutscher, französischer oder englischer Sprache abgefasst sein.

Die Beurtheilung der Preisschriften findet durch den Vorstand und den bleibenden Ausschuss des Verbandes deutscher Müller statt.

Eine neue Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure in den Superphosphaten.

Von

A. Mollenda.

Das sogenannte Superphosphat ist bekanntlich im Wesentlichen eine Mischung von saurem phosphorsaurem Kalk mit schwefelsaurem Kalk, erhalten durch Zersetzung von normalem phosphorsaurem Kalk mit Schwefelsäure. Zur Bereitung des Superphosphates werden Knochen oder Rohphosphate verschiedener Art mit so viel Schwefelsäure zersetzt, dass man aus dem normalen phosphorsauren Kalk gerade sauren phosphorsauren Kalk bekommt, deshalb enthält das käufliche Superphosphat nur selten noch freie Phosphorsäure oder Schwefelsäure.

Indem ich nur jene Superphosphate berücksichtigte, die keine freie Säure enthalten, habe ich daran gedacht, ob es möglich wäre, den Gehalt der Phosphorsäure des sauren phosphorsauren Kalkes durch Titration mit Normal-Natronlauge oder mit kohlensaurem Natron zu ermitteln.

Es ist bekannt, dass ein Molecül phosphorsauren Kalks zwei Molecüle Schwefelsäure braucht, um ein Molecül sauren phosphorsauren Kalk zu bilden:

$$Ca_3 (PO_4)_2 + 2\, H_2 SO_4 = Ca\, H_4 (PO_4)_2 + 2\, Ca\, SO_4.$$

Die Titration einer Superphosphatlösung mit Normal-Natronlauge oder mit kohlensaurem Natron besteht nun darin, dass der saure phosphorsaure Kalk mit dem Alkali so weit neutralisirt wird, dass sich nur das gewöhnliche phosphorsaure Natron bildet:

$$Ca\, H_4 (PO_4)_2 + 2\, Na_2 CO_3 = Ca\, CO_3 + CO_2 + H_2 O + 2\, Na_2 H\, PO_4.$$

Nach dieser Gleichung würden für ein Molecül sauren phosphorsauren Kalk zwei Molecüle kohlensaures Natron nöthig sein.

Da in einer Superphosphatlösung neben saurem phosphorsaurem Kalk noch schwefelsaurer Kalk vorhanden ist, dieser sich aber bei der Titrirung mit kohlensaurem Natron leicht zersetzen kann, was für die Ermittelung der löslichen Phosphorsäure hinderlich wäre ($Ca\, SO_4 + Na_2 CO_3 = Ca\, CO_3 + Na_2 SO_4$), so muss der Kalk vor der Titration aus der Superphosphatlösung ausgeschieden werden. Dies geschieht am

besten durch oxalsaures Natron, denn oxalsaures Ammon würde sich beim Erwärmen mit kohlensaurem Natron leicht zersetzen, Ammoniak entwickeln und eine genaue Titrirung unmöglich machen. Das oxalsaure Natron führt den sauren phosphorsauren Kalk in saures phosphorsaures Natron über:

$$CaH_4(PO_4)_2 + Na_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2\,NaH_2PO_4$$
$$CaSO_4 + Na_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + Na_2SO_4.$$

Das oxalsaure Natron kann im Ueberschusse zugesetzt werden. Das entstandene schwefelsaure Natron wirkt als neutrales Salz nicht auf Lackmus, schadet also bei der Titration nicht.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in einem Superphosphat durch Titriren mit einer Normallösung von kohlensaurem Natron wurde auf folgende Weise ausgeführt:

10 *g* des zerriebenen und gesiebten Superphosphates wurden in Wasser gelöst, die Lösung auf 500 *cc* aufgefüllt, vier Stunden unter häufigem Schütteln stehen gelassen, abfiltrirt und von dem Filtrate gleich für mehrere Titrirungen je 100 *cc* abgemessen.

100 *cc* dieser Lösung entsprechen genau 2 *g* Superphosphat. Diese 100 *cc* der Superphosphatlösung wurden in einem Becherglase zum Sieden erhitzt, in der Siedehitze mit oxalsaurem Natron übersättigt, nach dem Absitzen des oxalsauren Kalkes abfiltrirt, gut ausgewaschen und das Filtrat sammt dem Waschwasser nach Zusatz von einigen Tropfen reiner neutraler Lackmustinctur titrirt. (Als Indicator empfiehlt es sich, Azolitmin anzuwenden, den aus der gewöhnlichen Lackmustinctur nach Stolba*) extrahirten blauen Farbstoff.) Sobald die zu titrirende Flüssigkeit zum Sieden gebracht ist, setzt man so lange normal-kohlensaures Natron aus einer Bürette zu, bis die Flüssigkeit deutlich blau erscheint, man kocht dann noch einige Minuten und lässt erkalten. Nimmt die Flüssigkeit nach dem Erkalten eine roth-violette Farbe an, so ist die Titrirung noch nicht zu Ende, man erhitzt dann die Flüssigkeit wieder und fügt vorsichtig 0,1 bis 0,2 *cc* der normal-kohlensauren Natronlösung zu; dies muss so lange wiederholt werden, bis die Flüssigkeit nach dem Erkalten blau bleibt. Die verbrauchten Cubikcentimeter der normal-kohlensauren Natronlösung werden abgelesen und notirt. Da die Normallösung des kohlensauren Natrons in 1 *cc* 0,053 *g* kohlensaures Natron enthält, so würde dieselbe für diesen Zweck etwas stark

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 559.

sein. Die Lösung wurde deshalb in der Weise verdünnt, dass 2 *cc* 0,053 *g* kohlensaures Natron enthielten.

Die Art der Berechnung ergibt sich aus der Gleichung:

$$2\,NaH_2PO_4 + Na_2CO_3 = 2\,Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Für 100 *cc* der Superphosphatlösung waren 6,2 *cc* der Halbnormal-Sodalösung verbraucht worden. Da nun 1 *cc* Halbnormal-Sodalösung 0,0355 *g* P_2O_5 entspricht, so waren in den 100 *cc* Superphosphatlösung, entsprechend 2 *g* Superphosphat, 0,2201 *g* P_2O_5 enthalten. Das Superphosphat hatte danach einen Gehalt von 11,005 % wasserlöslicher Phosphorsäure. Gewichtsanalytisch waren gefunden worden 10,9 % und durch Titrirung mit essigsaurem Uranoxyd 11,4 %.

Andere Superphosphate, deren Gehalt ich ebenfalls durch Titriren mit kohlensaurem Natron, wie auch gewichtsanalytisch und durch Titriren mit essigsaurem Uranoxyd bestimmte, ergaben folgende Resultate:

Muster.	Titrirung mit Na_2CO_3	Titrirung mit essigsaurem Uranoxyd	Gewichtsanalytische Methode.	Bemerkungen.
	Proc.	Proc.	Proc.	
1) Superphosphat	8,37	8,36	8,47	
2) „ „	10,60	10,40	10,80	
3) „ „	11,00	11,40	10,90	Gehaltsangabe
4) „ „ I. S. S.	18,80	19,00	19,20	der Fabrik 18—20%
5) „ „ III. S. P. K.	15,40	15,80	15,60	„ „ 14—16%
6) „ „ IV. S. P.	12,20	12,50	12,40	„ „ 11—13%
7) Kali-Superphosphat K. S.	9,96	9,20	10,10	„ „ 10—12%
8) Aufgeschloss. Knochenmehl	8,30	8,20	8,40	„ „ 6—9%
9) Ammoniak - Superphosphat	10,50	9,20	8,80	„ „ 8 - 10% 1—2% NH_3

Titrirt man aufgeschlossenes Knochenmehl, so muss man das Gefäss, in welchem sich die zu titrirende Flüssigkeit befindet, auf weisses Papier stellen, da die Lösung selbst gelb ist, mit Lackmustinctur rothgelb erscheint, nach Beendigung der Titration aber eine grün-graue Farbe annimmt. Bei den Ammoniaksuperphosphaten erhält man keine vollkommen guten Resultate, weil schwefelsaures Ammon von kohlensaurem Natron in der Wärme zerlegt wird. Es ist deshalb besser, die Ammoniaksuperphosphate mit Normal-Aetzalkali in der Kälte zu titriren.

Will man Ammoniaksuperphosphate dennoch mit kohlensaurem Natron titriren, so muss man ihren Ammoniakgehalt kennen, die Flüssigkeit bei der Titrirung so lange im Sieden erhalten, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist und von der verbrauchten Sodalösung die dem Ammoniakgehalt des Superphosphates entsprechende Menge in Abzug bringen; aus dem verbleibenden Rest lässt sich dann die wasserlösliche Phosphorsäure berechnen.

Zur weiteren Prüfung meiner Titrirmethode wandte ich dieselbe auf chemisch reinen sauren phosphorsauren Kalk mit zwei Molecülen Krystallwasser an. Das Präparat enthielt nach der Gewichtsanalyse:

	Gefunden:	berechnet für $CaH_4(PO_4)_2 + 2H_2O$:
CaO	20,26 %	20,74 %
P_2O_5	52.68 «	52,59 «
H_2O	27,10 «	26,67 «
	100,04 %	100,00 %

Bei zwei übereinstimmenden Titrirungen dieses Salzes mit kohlensaurem Natron wurde gefunden 52,54 % P_2O_5.

Die mitgetheilten Untersuchungsresultate berechtigen zu dem Schlusse, dass man die lösliche Phosphorsäure in Superphosphaten durch Titrirung mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ganz sicher zu bestimmen im Stande ist.

Selbstverständlich muss man eine in $^1/_{10}$ Cubikcentimeter genau getheilte Bürette, eine richtig gestellte Lösung von chemisch reinem kohlensaurem Natron, gute Lackmustinctur, sowie — zur Entfernung des als Gyps vorhandenen Kalkes — reines oxalsaures Natron verwenden.

Nunmehr versuchte ich die Titration der wasserlöslichen Phosphorsäure mit Halbnormal-Aetznatronlösung. Aus der Lösung des Superphosphates wurde der Kalk wieder durch oxalsaures Natron gefällt und das Filtrat titrirt. Das Verfahren erwies sich als ganz zuverlässig, dabei ist es noch einfacher als die Titration mit kohlensaurem Natron, da es in der Kälte ausgeführt wird. Aus diesem Grunde kann man auch zur Entfernung des Kalkes statt des oxalsauren Natrons oxalsaures Ammon anwenden, ohne befürchten zu müssen, dass dasselbe durch das Alkali zersetzt wird. Deswegen kann auch jedes Ammoniak-Superphosphat ganz gut mit Aetznatronlösung titrirt werden. Selbstredend muss man den Titer der Aetznatronlösung, der sich ja leicht ändert, stets controliren. Die Berechnung erfolgt auf Grund der Gleichung:

$$2\,NaH_2PO_4 + Na_2O = 2\,Na_2HPO_4 + H_2O.$$

Enthält ein Superphosphat freie Säure (Schwefelsäure oder Phosphorsäure), so lässt sich dieser Uebelstand dadurch beseitigen, dass man der Lösung so lange Kalkwasser oder kohlensaures Natron tropfenweise zusetzt, bis eben eine Spur einer Trübung sichtbar wird, welche auch beim Umrühren nicht verschwindet, und zwar führt man diese theilweise Neutralisation aus, ehe man den Kalk mit oxalsaurem Natron oder oxalsaurem Ammon abscheidet. Da ein etwa entstehender Niederschlag schon Phosphorsäure an Eisen oder Kalk gebunden enthalten kann, so ermittelt man am zweckmässigsten die zur Neutralisation erforderliche Menge kohlensaurer Natronlösung durch einen besonderen Versuch, setzt dann zu der zu titrirenden Flüssigkeit nur so viel, dass sie eben noch klar bleibt, und fällt nun mit oxalsaurem Natron in der Siedhitze den Kalk aus.

Bei der Titrirung mit Aetznatronlösung in der Kälte kann man mit Vortheil Phenolphtaleïn oder Phenacetolin als Indicator verwenden. Die Arbeit lässt sich auch noch dadurch verkürzen, dass man den vollkommen ausgefällten oxalsauren Kalk gar nicht abfiltrirt, sondern nach dem Erkalten die durch Calciumoxalat milchig getrübte Flüssigkeit mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn versetzt und direct titrirt. Der erste Tropfen überschüssiger Natronlauge bewirkt Rothfärbung. Die Lösung von $Na_2HP\Theta_4$ wird durch Phenolphtaleïn nur schwach rosenroth gefärbt.

Die beschriebene Methode der maassanalytischen Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten hat auch den Vorzug, dass sie keine theueren Reagentien erfordert.

Beiträge zur Weinanalyse.

(Fortsetzung.) *)

Von

Dr. J. **Nessler** und Dr. **M. Barth.**

6. Bestimmung der freien Weinsäure.

Die Bestimmung der freien Weinsäure nach der ursprünglichen Berthelot-Fleurieu'schen Methode **) liefert stets zu niedrige Resultate; der Grund davon liegt jedenfalls zum Theil darin, dass mit

*) Vergl. diese Zeitschrift **21,** 43 ff. und 198.

) Diese Zeitschrift **3, 26.

der Verminderung der freien Säure eines Weines, wie sie durch Zusatz einer bestimmten Menge Aetzkalilösung herbeigeführt wird, die Löslichkeit des Weinsteins, auch in Aetheralkohol, erhöht wird. Bei Weinen, welche nur wenig oder keine freie Weinsäure enthalten, verbraucht man zur Titration des dem Weinstein allein entsprechenden Alkoholätherniederschlages mehr Alkaliflüssigkeit, als für die Titration des der Summe von Weinstein und Weinsäure entsprechenden Niederschlages. Die Methode liefert bessere Resultate, wenn man, anstatt in der einen Probe einen Theil der Säure mit Aetzkali zu neutralisiren, dieser Probe etwas Lösung von essigsaurem Kali zusetzt, welcher man vor der Verwendung Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction zugefügt hat.

Man nehme zu der Bestimmung zweimal 20 *cc* Wein, gebe zu der einen Probe 4 Tropfen (0,15 bis 0,2 *cc*) einer etwa 20 procentigen Lösung von angesäuertem essigsaurem Kali (genügend zur Abscheidung von ungefähr 0,3 % freier Weinsäure), versetze darauf beide mit je 100 *cc* Aetheralkohol, schüttle gut um und lasse verkorkt mindestens 18 Stunden an einem nicht über 10° C. warmen Orte stehen. Den abgeschiedenen Niederschlag löse man nach dem Abfiltriren des Alkoholäthers unter gelindem Erwärmen in nicht zu viel Wasser und titrire die Lösung mit $^1/_{20}$ Normalalkali.

In künstlichen Gemischen von Wasser, Weingeist, Aepfelsäure, Essigsäure und Weinsäure ergab die Methode ganz befriedigende Resultate, es wurden von 0,1 % Weinsäure wiederholt 0,097 % und 0,090 % gefunden, während das ursprüngliche Berthelot-Fleurieu'sche Verfahren nur 0,06 % Weinsäure lieferte.

Die Prüfung des Verfahrens an Weinen führte in den meisten Fällen zu etwas zu niedrigen Ergebnissen.

Einem Wein, in welchem 0,174 % Weinstein und 0,04 % freie Weinsteinsäure nach obiger Methode ermittelt wurden, setzte man 0,1 % freie Weinsteinsäure zu; es resultirten nun 0,207 % Weinstein und 0,116 % freie Weinsäure.

Bei einem anderen Wein verbrauchte man zur Titration des Weinsteinniederschlages aus 20 *cc* 3,1 *cc* $^1/_{20}$ Normalalkali; zur Neutralisation des den Weinstein und die Weinsäure enthaltenden Niederschlages 2,9 *cc*. Nachdem man dem Wein 0,1 % Weinsäure zugesetzt hatte, erforderte der Weinsteinniederschlag 4,7 *cc*, der Weinstein und Weinsäure entsprechende Niederschlag 5,1 *cc* Alkaliflüssigkeit.

Der Wein enthält offenbar mehr Kali, als die in ihm ursprünglich

vorhandene Weinsäure zur Weinsteinbildung bedarf, deshalb findet man von den zugesetzten 0,1 % Weinsäure 0,06 % als neu entstandenen Weinstein, 0,015 % als freie Weinsäure, im Ganzen also nur 0,075 % Weinsäure wieder.

Stark gegypste Weine (geprüft wurde mit solchen, deren Schwefelsäuremenge einem Gehalt von 2,8 und 4 *g* schwefelsaurem Kali im Liter entsprach) liefern auch nach dem modificirten Berthelot-Fleurieu'schen Verfahren unbrauchbare Resultate bei der Weinsäurebestimmung.*)

Die saure Reaction des der Weinsteinfällung entsprechenden Niederschlages ergab 0,13 und 0,16 % Weinstein, die mit essigsaurem Kali versetzten Flüssigkeiten lieferten fast gänzlich neutrale Alkoholätherniederschläge.

Von dem Missstande, welcher in der Bestimmung der freien Weinsäure aus der Differenz der Acidität zweier Weinsteinniederschläge liegt, kann man sich durch eine kleine Abänderung desjenigen Verfahrens frei machen, welches von uns früher zur qualitativen Erkennung freier Weinsäure**) angegeben wurde.

50 *cc* Wein werden zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand wird in einen Kolben gebracht, mit 96 grädigem Weingeist nachgespült, im Kolben gehörig durchgeschüttelt und etwa 4 Stunden zur Abscheidung des Weinsteins und der übrigen in Weingeist unlöslichen Bestandtheile des Weines an einem kalten Orte stehen gelassen; man verwende zu dieser Ausfällung etwa 70 *cc* Weingeist. Der Alkoholniederschlag wird abfiltrirt, mit Weingeist ausgewaschen und seine Acidität als Weinstein berechnet.***) Das Filtrat wird entgeistet, dem syrupösen Rückstande fügt man unter Umrühren 0,5 *cc* angesäuerter 20 procentiger Lösung von essigsaurem Kali zu und bestimmt nun in gleicher Weise wie vorher den neu gebildeten Weinstein. Durch directen Zusatz von alkoholischem Kaliumacetat zu dem ersten alkoholischen Filtrat erhielten wir meist nicht befriedigende Resultate, dagegen bessere, wenn wir, wie oben beschrieben, die Weinsteinbildung in concentrirter wässeriger Flüssigkeit vor sich gehen liessen und darauf von Neuem mit Alkohol ausfällten.

*) Vergl. hierzu auch die Arbeit von C. Amthor diese Zeitschrift **21**, 195.

) Diese Zeitschrift **21, 60.

***) Diese Berechnung liefert meist etwas zu hohe Resultate, weil die in zähen klumpigen Massen ausfallenden Pectinkörper mechanisch geringe Mengen gelöster freier Säure des Weines einschliessen, welche sich nicht vollständig auswaschen lassen. Zur genaueren Bestimmung des Weinsteins empfiehlt sich daher mehr die Alkohol-Aether-Fällung aus 20 *cc* nach Berthelot u. Fleurieu.

In einem Wein wurde nach dieser Methode aus 50 *cc* die Weinsäure bestimmt, a) ohne dass ihm solche zugesetzt wurde, ausserdem aber b) nach Zusatz von 0,1 % und c) von 0,2 % Weinsäure.

Verbraucht zur Titration	des Weinsteins von a)	10,4 *cc* $^1/_{20}$	Normalalkali.
« « «	der Weinsäure von a)	0,1 *cc* «	«
« « «	des Weinsteins von b)	13,4 *cc* «	«
« « «	der Weinsäure von b)	4,5 *cc* «	«
« « «	des Weinsteins von c)	14,0 *cc* «	«
« « «	der Weinsäure von c)	8,6 *cc* «	«

Hieraus berechnen sich folgende Bestimmungsresultate:

a) Im Wein vorhanden 0,195 % Weinstein, keine Weinsäure.

b) Statt 0,1 % Weinsäure wiedergefunden

als neugebildeten Weinstein . . .	0,045 %
als freie Weinsäure	0,067 «
zusammen . .	0,112 %

c) Statt 0,2 % Weinsäure wiedergefunden

als neugebildeten Weinstein . . .	0,054 %
als freie Weinsäure	0,129 «
zusammen . .	0,183 %

Einem gegypsten Roussillon, dessen Schwefelsäuregehalt 2,6 *g* schwefelsaurem Kali im Liter entsprach, der 0,434 % Asche mit einer in Wasser löslichen Alkalinität, entsprechend 0,034 % kohlensaurem Kali und einer in Wasser unlöslichen, entsprechend 0,040 % kohlensaurem Kalk, enthielt, wurden

d) 0,1 % und e) 0,2 % Weinsäure zugesetzt.

Zur Titration des dem Weinstein entsprechenden Alkoholniederschlages in dem unveränderten Wein verbraucht 4 *cc* $^1/_{20}$ Normalalkali.

Die wässerige Lösung des der Weinsäure entsprechenden Niederschlages reagirte neutral.

Weinsteinniederschlag in Versuch d) verbrauchte 12 *cc* $^1/_{20}$ Normalalkali.

Weinsäurefällung reagirte neutral.

Weinsteinfällung in Versuch e) verbrauchte 18 *cc* $^1/_{20}$ Normalalkali.

Weinsäurefällung reagirte neutral.

Danach wurden also ermittelt in dem ursprünglichen Wein 0,075 % Weinstein, keine Weinsäure;

statt 0,1 % wurden durch Zunahme der Weinsteinfällung wiedergefunden 0,12 % Weinsäure,

statt 0,2 % wurden durch Zunahme der Weinsteinfällung wiedergefunden 0,21 % Weinsäure.

Freie Weinsäure als solche liess sich in keiner der Proben nachweisen, die zugesetzten Mengen fielen schon mit dem ursprünglich in dem gegypsten Wein vorhandenen Kali als Weinstein aus; die Zunahme der Acidität der Weinsteinfällung entspricht nicht genau der zugesetzten Weinsteinsäure.

Wenn sich demnach auch nach dieser Methode bei einem stark gegypsten Wein ein Zusatz von Weinsäure in Folge seines Kaligehaltes der Entdeckung als solche entzieht, so erhält man doch für die freie Weinsäure nicht, wie bei der Differenzmethode, negative Werthe.

7. Bestimmung des Zuckers.

Für die Beurtheilung eines Weines nach den von uns früher mitgetheilten Principien ist es wesentlich zu wissen, ob in demselben noch irgend merkliche Mengen Zucker sich vorfinden oder nicht.

Bevor der Wein zur Zuckerbestimmung geeignet ist, muss, wenn die letztere mit Hülfe von Fehling'scher Lösung geschieht, der Gerbstoff aus ihm entfernt werden. Bei zuckerreichen Weinen kann dies nicht durch Entfärben mit Thierkohle geschehen, da die Thierkohle ein gewisses Absorptionsvermögen für die meisten optisch activen Substanzen, auch für Zucker, besitzt; diese Absorptionsfähigkeit ist auch relativ um so grösser, je zuckerreicher die betreffende Flüssigkeit ist, und sie verringert sich mit abnehmendem Zuckergehalt sehr stark.

Man muss daher aus zuckerreichen Weinen den Gerbstoff durch Fällen mit Bleiessig und das überschüssige Blei durch Versetzen des Filtrats vom Bleiessigniederschlage mit kohlensaurem Natron entfernen.

In dem so behandelten Wein, der vorher auf den geeigneten Zuckergehalt verdünnt worden sein muss, bestimmt man den Zucker in der gewöhnlichen Weise, indem man ermittelt, wie viel Cubikcentimeter dieser Lösung 50 *mg* Zucker enthalten oder 10 *cc* Fehling'sche Lösung reduciren.

In gewöhnlichen, ausgegohrenen Weinen, welche nur ausnahmsweise bis zu 0,3 %, zumeist aber weniger als 0,1 % Zucker enthalten, kann man das Entfärben, ohne einen in Betracht kommenden Fehler zu begehen, mit geringen Mengen reiner Thierkohle vornehmen; die entfärbte Flüssigkeit wird mit etwas Aetzalkali oder kohlensaurem Alkali in Substanz alkalisch gemacht und nun bei der annähernden Zuckerbestimmung folgendermaassen verfahren:

5 *cc* des entfärbten, alkalischen Weines werden mit 2 *cc* Fehling'-scher Lösung in ein Reagensröhrchen gebracht und im lebhaft kochenden Wasserbade erwärmt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen klar ist; verlor die letztere hierbei völlig ihre blaue Farbe, dann enthält der Wein mehr als 0,2 % Zucker und die Zuckerbestimmung muss wie oben vorgenommen werden: ist die Flüssigkeit dagegen noch deutlich blau, so setzt man weitere 5 *cc* Wein zu; tritt

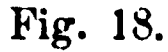


Fig. 18.

nun Entfärbung ein, so liegt der Zuckergehalt zwischen 0,2 und 0,1 %, bleibt noch ein blauer Farbenton in der Flüssigkeit zurück, dann enthält der Wein weniger als 0,1 % Zucker.

Will man mehrere derartige Zuckerbestimmungen gleichzeitig neben einander vornehmen, so bedient man sich zweckmässig eines Wasserbades aus nicht zu starkem Blech von der in Fig. 18 dargestellten Form. a ist der Wasserbehälter, b ein Gasrohr mit vielen dichtzeilig neben einander

stehenden kleinen Brenneröffnungen und einer Oeffnung zur Zuleitung von Luft*) wie bei den Bunsen'schen Brennern.

8. Erkennung und Bestimmung von Gummi arabicum im Wein.

Naturweine geben auf Zusatz von viel Alkohol eine Ausscheidung, welche im Wesentlichen aus Weinstein und Pektinkörpern und zuweilen auch aus Schleim, der im Wein entstanden ist, besteht.

Versetzt man 4 *cc* eines Naturweines mit 10 *cc* 96procentigen Weingeistes, so erhält man eine schwach getrübte Flüssigkeit; die Trübung, deren Intensität unter Anderem auch von der Menge der vorhandenen Mineralbestandtheile abhängt, setzt sich nach einiger Zeit in lockeren Flocken ab und die überstehende Flüssigkeit wird vollkommen klar.

Ein Wein, welcher zur Erhöhung seines Extractgehaltes Gummi- oder Dextrinzusatz erhalten hat, wie solcher von uns in einer grösseren Anzahl von Weinen constatirt werden konnte, gibt bei derselben Behandlung einen starken, anfangs dick milchigen Niederschlag, der sehr bald in zähen Klumpen an den Wänden des Reagensglases haftet, während die Flüssigkeit auch nach tagelangem Stehen noch milchig getrübt bleibt. Zeigt ein Wein bei dieser Vorprüfung solches Verhalten, so ist eine eingehendere Prüfung auf Gummi oder Dextrin und eine quantitative Bestimmung desselben erforderlich.

100 *cc* Wein werden zum Syrup eingedampft, darauf unter lebhaftem Umrühren mit 90grädigem Weingeist versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich nicht mehr merklich vermehrt; man lässt etwa zwei Stunden absitzen und filtrirt dann ab.

Der so erhaltene Niederschlag beträgt bei Naturweinen nach Abzug des Weinsteins etwa 0,3 bis 0,4 %, er besteht neben Weinstein und Mineralstoffen hauptsächlich aus Pektinkörpern und er ist durch Behandeln seiner wässerigen Lösung mit etwas Salzsäure unter Druck bei 110° nicht in Zucker überführbar. Eine geringfügige Zersetzung Fehling'scher Lösung findet durch die braune Flüssigkeit, welche man nach dem Erhitzen und Versetzen mit Alkali erhält, wohl statt; allein es scheidet sich dabei nicht rothes Kupferoxydul, sondern ein schmutzig braunflockiger Niederschlag ab, und die Reduction entspricht nur einer Menge von 0,02 % Zucker. Bei Gegenwart von Gummi arabicum oder Dextrin ist die Gewichtsmenge des Alkoholniederschlages bedeutender

*) Die Gasröhre bezogen wir von Jul. Schober in Berlin.

und das Arabin oder das Dextrin selbst lässt sich durch geeignete Manipulationen in Zucker überführen.

Der abfiltrirte Alkoholniederschlag wird zu diesem Zweck mit warmem Wasser aufgenommen, in ein starkes, etwa 50 *cc* fassendes Fläschchen gespült, nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure luftdicht verschlossen und in einer siedenden Kochsalzlösung 4 Stunden lang auf etwa 110° erhitzt; danach wird die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und mit Fehling'scher Lösung der entstandene Zucker bestimmt; die ermittelte Zuckermenge entspricht der Arabinsäure des arabischen Gummis.

Gummi arabicum unterscheidet sich von Dextrin hauptsächlich durch sein optisches Verhalten. Dextrin polarisirt in 1 procentiger Lösung im 200 *mm* langen Rohre 10° V. S. rechts, Gummi arabicum 1,2° links, ferner wird Dextrin aus wässeriger Lösung durch Bleiessig nicht ausgefällt, wohl aber Gummi arabicum. Dextrin wird aus seinen Lösungen durch Thierkohle sehr energisch, Gummi arabicum nur zum geringen Theil absorbirt.

Durch sehr langes Stehen, sowie durch Kochen in offenem Gefäss mit organischen Säuren (geprüft wurde mit der optisch inactiven Citronensäure) geht Gummi arabicum in Dextrin über.

9. Zur Bestimmung der fixen und flüchtigen Säure.

Bei der Bestimmung der fixen Säure durch Eindampfen und 20 Minuten langes Erhitzen des Rückstandes von 20 *cc* Wein auf dem Wasserbade erhält man in den meisten normalen Weinen einen so hohen Gehalt an flüchtiger Säure, wie man ihn nach einer rationellen Destillationsmethode nur in Weinen mit einem Essigstich ermittelt. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass während des Erhitzens eine theilweise Zersetzung der fixen Säuren stattfindet; die Gesammtmenge der zersetzten fixen Säure aber wird als flüchtige Säure berechnet.

Die von uns früher*) mitgetheilten Untersuchungen von Naturweinen auf ihren Extract- und Säuregehalt lassen ersehen, dass von 229 Weinen 3 einen kleineren Extractrest als 10 ‰ nach Abzug der Gesammtsäure besitzen. Diese Weine ergeben bei Bestimmung der fixen Säure nach oben angeführter Methode einen Gehalt an flüchtiger Säure von beziehungsweise 0,19, 2,4 und 2,4 ‰ auf Essigsäure berechnet. Ein Ge-

*) Diese Zeitschrift **21**, 198.

halt von beziehungsweise 1,3, 0,96 und 0,96 ‰ würde schon genügen, um sie die Forderung von 11 ‰ Extractrest nach Abzug der fixen Säure erfüllen zu lassen. Unsere späteren Versuche haben uns nun gezeigt, dass die Menge der bei obigem Verfahren zersetzten fixen Säure, selbst bei demselben Weine, nicht immer völlig gleich ist. Jene drei Weine stehen uns nicht mehr zur Verfügung, um in ihnen die flüchtige Säure nach einer auf Destillation beruhenden Methode bestimmen zu können; es müssten aber bei zwei derselben grössere Quantitäten als 1,8 ‰ fixer Säuren sich zersetzt haben, so dass die fixe Säure mehr als beziehungsweise 5,8 und 9,4 ‰ betragen hätte, wenn die betreffenden Weine der Forderung von 11 ‰ Extractrest nach Abzug der fixen Säure nicht mehr genügen sollten. Etwas anders verhält es sich mit dem Wein No. 7 in Tabelle III; *) er würde einen geringeren als den mindest beanspruchten Extractrest enthalten, wenn während jener Bestimmung der fixen Säure sich mehr als 0,8 ‰ derselben zersetzt hätte. Wiewohl die betreffenden Bestimmungen sich nicht mehr controliren lassen, so glauben wir doch auf Grund jener und der folgenden Untersuchungen den Satz aussprechen zu dürfen, dass essigstichfreie Weine einen Extractrest von mindestens 10 ‰ nach Abzug der Gesammtsäure, Weine mit einem Gehalt von mehr als 1 ‰ flüchtiger Säure einen Extractrest von mindestens 11 ‰ nach Abzug der fixen Säure enthalten müssen, wobei die fixe Säure aus der Differenz der Gesammtsäure und der flüchtigen zu berechnen und die letztere nach einer rationellen Destillationsmethode zu bestimmen ist.

Bezüglich der Bestimmung der flüchtigen Säure durch Destillation haben wir folgende Beobachtungen gemacht:

Das wiederholte Destilliren mit Phosphorsäure hat den Nachtheil, dass man nie mit Sicherheit weiss, wie oft man den Zusatz von Wasser und die Destillation wiederholen muss, um den Fehler möglichst gering zu machen, welcher durch Zurückbleiben der erst bei 119° siedenden Essigsäure im Extract entsteht; ferner kann, wenn man die Destillation vom freien Feuer oder dem Sandbade gegen das Ende nicht unausgesetzt beobachtet, leicht aus weitgehender Zersetzung des Extracts eine neue Fehlerquelle der Bestimmung sich ergeben.

Anstatt dem Wein selbst einen Zusatz zu geben, der bei einiger Concentration seinen Siedepunkt erhöht, erschien es uns rationeller, die Destillation aus einem Bade stattfinden zu lassen, dessen Siedepunkt

*) A. a. O. Seite 200.

bei 119° liegt, bei dieser Temperatur das Erhitzen des Destillationsrückstandes eine Zeit lang fortzusetzen und danach die Acidität des Destillats zu bestimmen. Als Bad bewährt sich am besten eine Chlorcalciumlösung vom specifischen Gewicht 1,41 mit 41 % Chlorcalcium. Selbstverständlich muss während der ganzen Destillation für Constanz der Concentration des Bades in geeigneter Weise gesorgt sein.*) Unsere Bestimmungen der flüchtigen Säure geschehen mit 50 *cc* Wein resp. Versuchsflüssigkeit, die Destillationen aus schief gestelltem Kolben oder weithalsigem Kolben mit am Halse eingeschmolzenem Abflussrohr. Der Inhalt des Kolbens siedet bald, wenn das Bad lebhaft kocht, und in etwa einer Stunde ist Syrupconsistenz erreicht, aber noch lange spielt an der Biegung des Destillationsrohres der letzte Rest der übergehenden Flüssigkeit; wir lassen die Destillation vom Beginn des Erhitzens des Bades an etwa 2 Stunden dauern,**) nach Verlauf dieser Zeit wird unterbrochen, Destillations- und Kühlrohr ausgespült, die Spülflüssigkeit mit dem Destillat vereinigt und der Inhalt der Vorlage titrirt. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde durch folgende Versuche geprüft:

1. Der Destillation wurden unterzogen 50 *cc* eines Gemisches von Wasser mit 5 % Weingeist, 10 ‰ Aepfelsäure, 2 ‰ Weinsäure, 5 ‰ Zucker, 5 ‰ Glycerin; die Zusätze geschahen in den gewöhnlichen käuflichen Präparaten; die Flüssigkeit zeigte einen Gehalt von 12,5 ‰ Säure, aus der Titration als Weinsäure berechnet.

Nach beendeter Destillation (nach zwei Stunden) war der Rückstand bräunlich, syrupös und ergab 10 ‰ freie Säure. Das Destillat färbte Lackmus röthlich violett. Ein Tropfen $^1/_4$ Normalalkalilösung brachte deutliche Blaufärbung hervor, die Flüssigkeit zeigte nun auf rothem Lackmuspapier deutlich alkalische Reaction. Von 12,5 ‰ Säure sind also durch dieses Erhitzen 2,5 ‰ zersetzt worden, bei der Zersetzung entsteht aber nicht Essigsäure.

2. Es wurden 50 *cc* eines Gemisches von Wasser mit 5 % Weingeist, 3 ‰ Essigsäure, 8 ‰ Zucker, 8 ‰ Glycerin unter den oben bezeichneten Verhältnissen der Destillation unterworfen, und der Versuch

---

*) An Stelle der Chlorcalciumlösung kann man sich bei aufmerksamer Temperaturregulirung auch ganz gut eines Paraffin- oder Stearinöl-Bades bedienen.

**) In späteren Versuchen erwies es sich zur Beschleunigung des Uebergehens des letzten Flüssigkeitsrestes als zweckmässig, gegen das Ende der Destillation während des Erhitzens einen Strom von reiner Kohlensäure in den Kolben einzuleiten.

a) im Ganzen $1^1/_2$ Stunden im Gange erhalten; im Destillat ermittelt 2,8 ‰*) Essigsäure; der Rückstand riecht etwas sauer, 2 Tropfen $^1/_4$ Normalalkali bringen deutlich alkalische Reaction hervor;

b) der Versuch wurde wiederholt, aber 2 Stunden im Gange erhalten; von 3 ‰ Essigsäure wurden 2,8 ‰*) im Destillat nachgewiesen; der Rückstand riecht sauer, 2 Tropfen $^1/_4$ Normalalkali bewirken deutlich alkalische Reaction.

3. Zur Bestimmung der flüchtigen Säure wurde ein Wein benutzt, dessen ursprüngliche Säure 6,1 ‰ betrug; fixe Säure durch offenes Erhitzen des Eindampfrückstandes auf dem Wasserbade ermittelt 4,1 ‰; flüchtige Säure, nach dem beschriebenen Destillationsverfahren (Versuchsdauer 2 Stunden) gefunden 0,9 ‰ als Weinsäure, 0,72 ‰ als Essigsäure berechnet; die Titration des Rückstandes ergab 4,4 ‰ Säure (als Weinsäure berechnet). Es ist also durch offenes Erhitzen 1,1 ‰, durch Erhitzen im Destillirkolben 0,8 ‰ Säure zersetzt worden.

4. Dem Wein wurden 2 ‰ Essigsäure zugesetzt und der Versuch wie unter 3. wiederholt. Flüchtige Säure (auf Essigsäure berechnet) ermittelt 2,6 ‰, also von der zugesetzten Essigsäure wiedergefunden 1,88 ‰. Das Verfahren liefert demnach brauchbare Resultate und hat den Vorzug, dass es, wenn der Versuch einmal angesetzt ist, die Aufmerksamkeit während der Dauer der Destillation nur noch sehr wenig in Anspruch nimmt.

10. Prüfung auf Gerbstoff bei den Weissweinen.

Je nachdem die Weissweine früher oder später von den Trestern abgekeltert werden, enthalten sie mehr oder weniger Gerbstoff. Der grössere oder kleinere Gehalt an letzterem kann also an und für sich weder als Beweis der Echtheit noch der Unechtheit eines Weissweines betrachtet werden. Die durch Uebergiessen von Traubentrestern mit Zuckerwasser erhaltenen Trester- oder petiotisirten Weine zeichnen sich gewöhnlich durch niederen Gehalt an Extract und an fixen Säuren (wenn nicht Weinsäure zugesetzt wurde) und durch hohen Gehalt an Asche, flüchtiger Säure und Gerbstoff aus. Wenn also ein Weisswein bei hohem Aschengehalt wenig Extract und wenig Säure enthält, so ist es oft von Wichtigkeit, festzustellen, ob viel oder wenig Gerbstoff darin enthalten ist. Das gerbsaure Eisenoxyd ist in Weinsäure mehr als in Aepfelsäure,

*) Der Fehler verringert sich noch, wenn man durch Einleiten von Kohlensäure das Uebergehen der letzten Reste des Destillats bewirkt.

in dieser mehr als in Essigsäure und Wasser löslich.*) Wenn wir zu einem Weisswein, der reich ist an Weinsäure oder an Aepfelsäure, Eisenchlorid setzen, so tritt ein Schwarzwerden der Probe nur bei hohem Gehalt an Gerbstoff ein. Es ist daher nöthig, gleichzeitig essigsaures Natron zuzufügen. Das Eisenchlorid selbst wirkt aber auch störend, wenn es in irgend erheblichem Ueberschuss angewandt wird; es hält das gerbsaure Eisenoxyd in Lösung, seine gelbe Farbe hindert, dass ein leichtes Blau- oder Schwarzwerden der Lösung erkannt wird und bei grossen Mengen desselben neben viel essigsaurem Natron entsteht das rothbraune essigsaure Eisenoxyd, das die Reaction auf Gerbstoff oft ganz verschwinden lässt. Zum Nachweis kleiner Mengen von Gerbstoff und zur annähernden Schätzung des Gehaltes davon im Weisswein verfahren wir in folgender Weise:

In 10 *cc* Wein wird, wenn nöthig, mit titrirter Alkaliflüssigkeit die freie Säure bis auf $5\,^0/_{00}$ abgestumpft; (junge Weine werden durch wiederholtes energisches Schütteln von der absorbirten Kohlensäure befreit); sodann fügt man 1 *cc* 40procentiger Lösung von essigsaurem Natron und zuletzt tropfenweise 10procentige Eisenchloridlösung zu. Ein Tropfen der letzteren Flüssigkeit genügt zur Ausfällung von je 0,05 % Gerbstoff.

Während die meisten echten Weissweine, wenn sie nicht mit Tannin geschönt sind, bei dieser Behandlung kaum oder nur wenig dunkler gefärbt werden, erhielten wir bei Tresterweinen oft so starke Schwarzfärbung und nach 24 Stunden, dicht abgesetzt, so starke, flockige, schwarze Niederschläge, wie sie bei Zusätzen von 0,05 bis zu 0,2 % Tannin zu gerbstofffreiem Weine erzielt wurden.

11. Notiz zur Glycerinbestimmung in Süssweinen.

Wir haben uns zur Abscheidung des Zuckers bei der Glycerinbestimmung in süssen Weinen mit gutem Erfolg eines etwas anderen Verfahrens als Borgmann**) bedient, und zwar des folgenden:

50 *cc* Wein werden in einem geräumigen Kolben mit etwa 10 *g* Sand und pulverigem, abgelöschtem Kalk versetzt und unter Umschwenken auf dem Wasserbade erwärmt; hierbei löst die Flüssigkeit allmählich einen grossen Theil des zugesetzten Kalks zu Zuckerkalk auf; erst wenn kein Kalk mehr gelöst wird, sämmtlicher Zucker in Zuckerkalk über-

*) Siehe Nessler, die Behandlung des Weines, bei Schwarzwerden des Weissweines 3. Aufl. p. 152.

) Diese Zeitschrift **21, 239.

geführt ist, die Masse eine gelbbraune Farbe und dünnbreiige Beschaffenheit angenommen hat und auch nach längerem Erhitzen noch deutlich kaustisch riecht, setzt man allmählich 100 *cc* 96 procentigen Alkohol zu und schwenkt und schüttelt wiederholt gut um, dann lässt man den entstandenen Zuckerkalkniederschlag, der (zum Theil unter Mitwirkung des Sandes) als lockeres Pulver ausfällt, sich absetzen, decantirt oder presst durch ein Flanelltuch den grössten Theil des Niederschlages ab, wäscht den pulverigen Rückstand etwa zweimal mit Weingeist aus, filtrirt dann, spült zuletzt den Niederschlag auf das Filter, lässt abtropfen, wäscht, wenn das Filtrat noch schwach gelblich sein sollte, nochmals aus, verdampft den Weingeist des Filtrates und behandelt den Rückstand weiter, wie den ersten Eindampfrückstand eines gewöhnlichen, nicht süssen Weines.

Karlsruhe, November 1882.

Zur Bestimmung der Gesammtmenge des Schwefels im Leuchtgase.

Von

Theodor Poleck.

Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts in Breslau.

Der Schwefel ist im rohen Leuchtgase als Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefelcyan und in Form von noch nicht näher charakterisirten Schwefelverbindungen der Kohlenwasserstoffe enthalten, welche wohl zweifellos in die Kategorie der Sulfophenole, Sulfocyanate, Senföle etc. gehören dürften. Durch ein entsprechendes Reinigungsverfahren wird der Schwefelwasserstoff, das Schwefel- und Schwefelcyanammonium vollständig beseitigt, während diese Beseitigung unter den gegenwärtigen Verhältnissen bezüglich des Schwefelkohlenstoffs und der geschwefelten Kohlenwasserstoffe nicht ausführbar ist. Alle auf die vollständige Entfernung dieser Körper aus dem Gase gerichteten Versuche haben auch stets die Leuchtkraft desselben wesentlich beeinträchtigt. Es enthält daher das gereinigte und zur Verbrennung gelangende Leuchtgas stets noch Schwefelverbindungen. Diese verbrennen in der Flamme zu schwefliger Säure, mischen sich als solche der Zimmerluft bei und alteriren, wenn ihre Menge eine gewisse Grenze überschreitet,

sowohl empfindliche Respirations-Organe, wie sie auch manche zarte Farbstoffe bleichen.

Die Bestimmung des Schwefelgehalts im gereinigten Leuchtgase hat daher neben ihrer technischen auch eine sanitäre Bedeutung, seine Controle hat in England bereits seit längerer Zeit einen gesetzlichen Zahlenausdruck gewonnen. In London wird durch die Metropolitan-Gas-Regulation-Bill als äusserste Grenze des Schwefelgehalts 25 Grain Schwefel in 100 Cubikfuss Gas gestattet. Dies entspricht 0,570 *g* Schwefel in 1000 *l* = 1 *cbkm* Gas, wobei ein Schwefelwasserstoffgehalt ausdrücklich ausgeschlossen ist.

In Deutschland hat sich die hygienische Gesetzgebung noch nicht mit der Controle der sanitären Beschaffenheit des Leuchtgases beschäftigt, es existirt daher hier bis jetzt für den zulässigen Gehalt an Schwefel und Ammoniak im gereinigten Leuchtgase keine gesetzliche Grenze.

In Breslau stellte sich im Jahre 1875 in Folge der Beanstandung der Leuchtkraft und der sanitären Beschaffenheit des von den städtischen Gasanstalten gelieferten Gases seitens der Sanitätsbehörde die Nothwendigkeit einer von der Fabrikleitung unabhängigen täglichen Controle des Leuchtgases heraus. Es wurde in Folge dessen eine Control-Station mit dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Universität verbunden und hier während fünf Jahren, bis zur Errichtung eines städtischen Gesundheitsamtes im Jahre 1881, an welches dann diese Untersuchungen abgegeben wurden, täglich die Lichtstärke und die chemische Beschaffenheit des Gases bezüglich seines Schwefelwasserstoff- und Ammoniakgehalts controlirt, wöchentlich mehrmals der Kohlensäure- und Ammoniakgehalt und zeitweise neben vollständigen Gas-Analysen auch der Schwefelgehalt des Gases quantitativ bestimmt. Der erste ausführliche Bericht dieser Control-Station wurde im November 1875 erstattet und ist im Jahrgang XIX. 1876, No. 1 des Journals für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung von Schilling und Bunte abgedruckt. Er enthält den Nachweis der völligen Grundlosigkeit aller Befürchtungen bezüglich der ungünstigen sanitären Beschaffenheit des Breslauer Leuchtgases, namentlich des supponirten übermässigen Schwefel- und Schwefelcyangehalts, und gleichzeitig die Mittheilung der benutzten analytischen Methoden, von denen hier nur die Bestimmung des Schwefels interessirt, welcher nicht als Schwefelwasserstoff im Leuchtgase vorhanden ist. Die Reinigung des Breslauer Leuchtgases ist eine so vortreffliche, dass Schwefelwasserstoff nie beobachtet wurde, der Schwefelgehalt

des gereinigten Gases also ganz dem Schwefelkohlenstoff und den sogenannten geschwefelten Kohlenwasserstoffen angehört.

Der erstere wurde durch die Bildung von xanthogensaurem Kupfer und durch seine Triäthylphosphinverbindung nachgewiesen und bisweilen auch quantitativ bestimmt. Die in ihm enthaltene Schwefelmenge abgezogen von der Gesammtmenge des Schwefels im gereinigten Gase gibt als Rest die Schwefelmenge, welche den anderen genannten Schwefelverbindungen angehört, wobei sich herausstellte, dass diese Vertheilung des Schwefels eine sehr wechselnde war.

Für die Beurtheilung der sanitären Beschaffenheit des Leuchtgases ist diese getheilte Bestimmung des Schwefelgehalts völlig irrelevant, da beim Brennen des Gases nur die entstandene schweflige Säure in Betracht kommt und bei Vergiftungen durch Einathmung von Leuchtgas der entscheidende Factor nicht in den, nur wenige Tausendtel Procente zählenden Schwefelverbindungen, sondern nur in der Wirkung des Kohlenoxyds zu suchen ist, wie ich in Verein mit Biefel *) in einer andern Arbeit nachgewiesen habe.

Es beansprucht daher nur die Bestimmung der Gesammtmenge des Schwefels im gereinigten Leuchtgase eine hygienische Bedeutung. Sollte einmal auch in Deutschland eine Grenze für die zulässige Menge des Schwefelgehalts festgestellt werden, dann würde die Wirksamkeit ihrer Controle wesentlich von einer relativ rasch und leicht auszuführenden analytischen Methode dieser Schwefelbestimmung abhängen.

Alle für diesen Zweck in Vorschlag gebrachten Methoden führen den Schwefel des Leuchtgases durch Verbrennen in reinem Sauerstoff oder in atmosphärischer Luft und durch geeignete Oxydationsmittel in Schwefelsäure über und wiegen diese als Baryumsulfat.

Bis zum Jahre 1875 waren im Gebrauch die Methoden von Letheby, welcher das Leuchtgas in ammoniakhaltiger atmosphärischer Luft, von Valentin, welcher die Mischung von Gas mit atmosphärischer Luft durch glühenden Platinschwamm verbrannte und dann die Verbrennungsproducte oxydirte, von Sauer und von Mixter, welche das Gas in reinem Sauerstoff verbrennen und die schweflige Säure mit Brom oxydiren, später die Methoden von Brügelmann und der von Tieftrunk verbesserte Valentin'sche Apparat. Es kann hier von einer

*) B. Biefel und Poleck über Kohlendunst- und Leuchtgas-Vergiftung, Zeitschrift für Biologie **16**, 302 (1880).

genauen Beschreibung dieser Methoden und ihrer Apparate abgesehen werden, da sie in dieser Zeitschrift,*) ferner in der »Anleitung zur quantitativen Analyse« von Fresenius und in der »Anleitung zur Untersuchung der Industrie-Gase« von Winkler eingehend beschrieben und die betreffenden Apparate abgebildet sind. Alle diese Methoden gestatten entweder nur mit relativ geringen Mengen Gas zu operiren und erfordern unausgesetzte Beobachtung der Operation, oder theure und complicirte Apparate. Auch die vor wenigen Monaten publicirte Methode von Knublauch**) ist keine wesentliche Vereinfachung der in Deutschland, wie es scheint, ausschliesslich benutzten Valentin'schen und von Tieftrunk verbesserten Methode der Schwefelbestimmung.

Dies veranlasst mich, auf einen Apparat zurückzukommen, welchen ich im September 1877 in der chemischen Section der Naturforscher-Versammlung in München experimentell demonstrirte und welcher seit 1875 in meinem Laboratorium in Gebrauch ist und stets zur vollen Zufriedenheit functionirt hat. Er ist bis jetzt in keiner Zeitschrift beschrieben oder abgebildet worden. Dieser Apparat entspricht, wie ich glaube, vorzugsweise den Anforderungen, welche die im sanitären Interesse zur Benutzung gelangenden Methoden erfüllen müssen. Er ist in seiner Anordnung nicht complicirt und daher leicht zusammenzustellen, er functionirt ohne Unterbrechung und bedarf, wenn der Process eingeleitet ist, kaum der Ueberwachung, er gestattet schliesslich die Verbrennung grösserer Gasmengen. Dadurch unterscheidet er sich zu seinem Vortheil von den bisher gebräuchlichen Apparaten und Methoden, mit welchen er übrigens im Princip übereinstimmt, nämlich in der vollständigen Verbrennung sämmtlicher Schwefelverbindungen in atmosphärischer Luft zu schwefliger Säure, Oxydation derselben durch bromirte Natronlauge zu Schwefelsäure und Bestimmung der letzteren als Baryumsulfat.

Zur Ausführung des Versuchs werden die beiden der Flamme zunächst befindlichen U förmigen Röhren a und b des Apparates Fig. 19 mit einer circa 10 procentigen Natronlauge, welche mit Brom bis zur Röthung versetzt ist, bis zur Hälfte der beiden seitlichen Kugeln angefüllt, während das dritte Rohr c mit derselben Menge nicht bromirter Lauge beschickt wird. Natronlauge wie Brom müssen selbstverständlich völlig frei von jeder

*) Brügelmann gibt in seiner Arbeit „Methode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase“, diese Zeitschrift **15,** 175 (1876), gleichzeitig eine Uebersicht der hier einschlagenden Literatur.

) Diese Zeitschrift **21, 335 (1882).

Schwefelverbindung sein und dürfte zur Bereitung der ersteren aus metallischem Natrium dargestelltes Natriumhydroxyd sich empfehlen. Es wird nun die mit einem Experimentir-Gasmesser verbundene Bunsen'-sche Lampe unter das offene, weite Rohr d der Art gestellt, dass ihr Brenner ca. 2 *cm* hineinragt und dann die Lampe so regulirt, dass das Gas mit nicht leuchtender und nicht allzu hoher Flamme verbrennt. Durch die kräftige Aspiration einer Wasserstrahlluftpumpe werden die Verbrennungsproducte in die bromirte Natronlauge geführt. Nach Beendigung des Versuchs wird der Gasverbrauch am Gasmesser abgelesen, die Füllung des Apparates in ein Becherglas gegossen, sämmtliche Röhren sorgfältig nachgespült, die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und

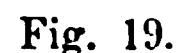
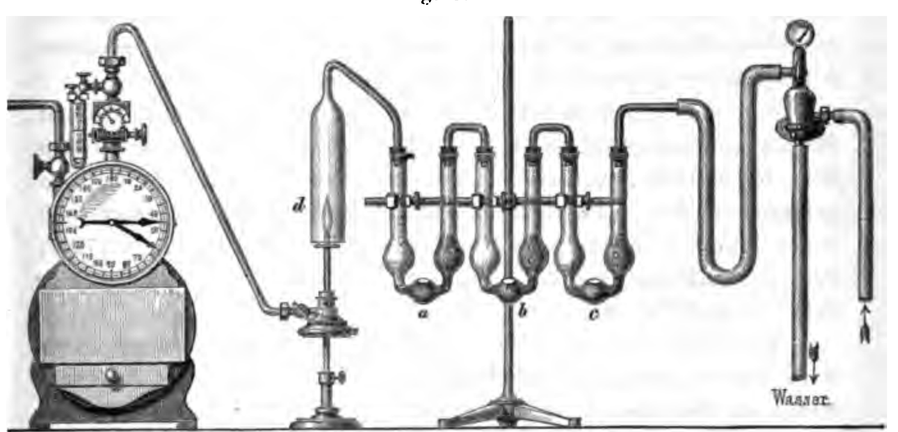


Fig. 19.



1/12 nat. Grösse.

durch Chlorbaryum-Lösung die Schwefelsäure ausgefällt. Aus dem gewogenen und vorher auf seine Reinheit geprüften Baryumsulfat wird die Menge des Schwefels berechnet. Es versteht sich von selbst, dass die Operation in einer schwefelfreien Atmosphäre und an einem vor Zugluft geschützten Ort ausgeführt werden muss.

Vor seiner Verwendung wurde die Brauchbarkeit des Apparates durch Versuche controlirt. Zwei unmittelbar hinter einander ausgeführte Schwefelbestimmungen in circa 50 *l* desselben Gases aus derselben Rohrleitung gaben 0,274 *g* und 0,271 *g* Schwefel in 1000 *l* Gas. Zwei Versuche mit je 20 *l* reinem Wasserstoffgas gaben dagegen keine Spur Baryumsulfat, auch ein Beweis, dass es bei diesen Versuchen nicht



nothwendig ist, reinen Sauerstoff zur Verbrennung des Leuchtgases anzuwenden, sondern dass dazu die atmosphärische Luft, selbst in den Räumen des chemischen Laboratoriums, genügt, wenn sie sich durch den Geruch und durch ihre Wirkung auf mit Bleilösung benetztes Papier als frei von Schwefelwasserstoff erweist. Man könnte übrigens dem Brenner die Luft durch ein Rohr zuführen, welches mit Bleilösung benetzte Glassplitter enthält, doch würde dadurch in der That der Apparat unnöthig complicirt werden.

Auf diese Weise kann sowohl im Rohgase, wie im gereinigten Leuchtgase die Gesammtmenge des Schwefels bestimmt werden. Wird dann der Schwefelwasserstoff und der Schwefelkohlenstoff in besonderen analytischen Operationen bestimmt und die Summe des in ihnen enthaltenen Schwefels von der Gesammtmenge desselben abgezogen, so entspricht die Differenz der Schwefelmenge, welche in Form von geschwefelten Kohlenwasserstoffen im Leuchtgase vorhanden ist.

In dem Leuchtgas der Breslauer städtischen Gasanstalten ist während fünfjähriger Beobachtungen die in London gesetzliche Grenze von 0,570 *g* Schwefel in 1000 *l* nie erreicht und meist unter der Hälfte derselben gefunden worden. So wurden, um nur einige Zahlen aus den verschiedenen Jahren anzuführen, in 1000 *l* Gas Schwefel gefunden: 0,174 *g*; 0,180 *g*; 0,258 *g*; 0,263 *g*; 0,289 *g*; 0,1106 *g*; 0,283 *g*; 0,227 *g*; 0,182 *g*; 0,197 *g* etc.

Einige Versuche, den Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas direct durch seine Triäthylphosphin-Verbindung zu bestimmen, führten zu nachstehenden Resultaten. So wurden zu verschiedenen Zeiten in 1000 *l* gereinigten Leuchtgases gefunden:

0,265 *g*	Schwefel,	davon	0,120 *g*	Schwefel	als	Schwefelkohlenstoff
0,295 *g*	«	«	0,234 *g*	«	«	«
0,247 *g*	«	«	0,088 *g*	«	«	«
0,273 *g*	«	«	0,129 *g*	«	«	«
0,280 *g*	«	«	0,047 *g*	«	«	«

Versuche, welche jedoch der Wiederholung und durch Control-Versuche der Bestätigung bedürfen, jedenfalls aber doch wohl beweisen, dass im gereinigten Leuchtgas nicht blos Schwefelkohlenstoff, sondern auch noch andere Schwefelverbindungen enthalten sind. Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass das getrocknete Gas langsam durch eine Lösung von Triäthylphosphin in wasserfreiem Aether strömte, welche sich in zwei neben einander befindlichen U-förmigen Kugelröhren befand und

zweckmässig abgekühlt wurde. Die ausgeschiedenen rothen Krystalle wurden in den Röhren selbst mit Aether gewaschen, dann bei gewöhnlicher Temperatur in einem Luftstrom getrocknet und gewogen.

Von Interesse dürfte noch die Mittheilung der Versuche sein, durch welche auf meine Veranlassung der Assistent am pharmaceutischen Institut, Dr. Gissmann, und Stud. pharm. Hofmann im Jahre 1876 unter Benutzung desselben Apparats den Schwefelgehalt in den verschiedenen Stadien der Darstellung und Reinigung des Leuchtgases bestimmten. Die betreffenden Versuche wurden in der städtischen Gasanstalt an demselben Tage und unmittelbar hinter einander, also mit demselben Leuchtgas, angestellt. In 1000 *l* Gas waren enthalten unmittelbar an der Retorte 0,600 *g* Schwefel, vor den Scrubbern 0,540 *g*, hinter denselben 0,464 *g*, hinter den Condensatoren 0,440 *g* und im gereinigten Gase, welches frei von Schwefelwasserstoff war, 0,276 *g* Schwefel.

Breslau, im Januar 1883.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Körpern.

Von

Peter Claësson.

Die vielen Methoden, welche in der letzten Zeit für den obengenannten Zweck vorgeschlagen worden sind, zeigen, dass die Frage noch keine genügende Lösung gefunden hat. Es gibt auch keine Methode zur Bestimmung des Schwefels, welche sich in Bezug auf allgemeine Anwendbarkeit, Genauigkeit der Resultate und Einfachheit der Ausführung z. B. mit der Elementaranalyse vergleichen lässt.

Liebig's Methode hat im ganzen eine ziemlich beschränkte Anwendbarkeit und die Kolbe'sche hat den Fehler, dass die Oxydation oftmals so heftig wird, dass leicht eine Explosion eintritt. Demzufolge erwarb sich die Methode von Carius bald einen wohlverdienten Beifall. Wenn man nun auch von der dann und wann eintretenden Zerschmetterung der Röhren absieht, so hat doch die Methode den Fehler, dass man keine Controle für die vollständige Oxydation der Substanz hat. Man ist deshalb meistens genöthigt, nachher noch eine Verarbeitung nach Liebig's Methode auszuführen.

Es sind daher in den letzten Jahren mehrere Methoden bekannt geworden, nach welchen die Substanz in einem Sauerstoffstrom verbrannt wird und die Verbrennungsproducte in Kalk oder in Bromwasser aufgenommen werden. In vielen Fällen kann ein solches Verfahren leicht zum Ziele führen, nicht aber immer. Im Allgemeinen ist es mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, eine Substanz in einem Strom von Sauerstoff durch die dunkle Verbrennung vollständig zu oxydiren, sei es nun, dass das Rohr leer oder mit Asbest oder einem anderen indifferenten Körper gefüllt ist. Hierzu kommt noch die Möglichkeit von Explosionen, welche oftmals gewaltsam sein können, und wenn auch der Fall nicht eintritt, so erfolgt doch beinahe immer eine Ueberdestillation von unvollständig verbrannter Substanz.

Mehrere meiner Versuche haben auch die Unbrauchbarkeit der Verbrennung im Sauerstoffstrom ohne Anwesenheit irgend einer anderen oxydirend wirkenden Substanz gezeigt. In seiner trefflichen Arbeit über die Elementaranalyse sagt auch F. Kopfer,*) dass es unmöglich ist, sogar Zucker in einem Sauerstoffstrom vollständig zu verbrennen, auch wenn das Rohr mit Asbest gefüllt wäre.

H. Weidel und M. v. Schmidt**) haben daher das Rohr mit Platinschwamm oder platinirtem Asbest gefüllt. Es unterliegt keinem Zweifel, dass hierdurch die Methode ganz wesentlich verbessert worden ist. Der auf dem Platin condensirte Sauerstoff wirkt viel energischer und dient auch als Vorrath für den Fall, dass die Zufuhr des Sauerstoffs während der Verbrennung einmal nicht genügend ist. Kopfer sagt aber, dass die Verbrennung immer sehr langsam und gleichmässig geleitet werden muss, wenn sie vollständig sein soll. Ebenso liegt es auf der Hand, dass, wenn gasförmige Producte verbrannt werden sollen, das Gemenge leicht explosiv wird, und wenn auch das Platin die Wirkung vermindert, kann es sie doch nicht ganz aufheben.

Es fehlt auch nicht an Versuchen, die alten Methoden zu verbessern. So haben C. Fahlberg und M. W. Iles***) den Vorschlag gemacht, die Substanz nur mit Kali zu schmelzen.

Wenn auch die Methode in gewissen Fällen möglicherweise einen Vortheil vor der Liebig'schen hat, so ist sie doch keineswegs von

*) Diese Zeitschrift **17**, 1.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10, 1131.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 1187. — Diese Zeitschr. **17**, 497.

einer allgemeinen Anwendbarkeit. Der Vortheil liegt eben darin, dass die heftige und von Feuererscheinung begleitete Oxydation vermieden wird. Sie entbehrt aber einer vollständigen Garantie, dass während der Erhitzung kein Theil der Substanz oder ihrer Zersetzungsproducte unverbrannt entweicht. Sie hat auch andere Nachtheile, namentlich, dass in die Schmelze immer etwas Silber eingeht, wodurch eine Filtration nothwendig wird, ebenso dass Verluste durch Spritzen so sehr leicht eintreten.

Wenn es sich aber um andere Verbindungen als Sulfonsäuren handelt, so ist die Methode ganz unbrauchbar. Wird z. B. Rhodanbenzin auch mit grosser Vorsichtigkeit mit Kali geschmolzen, so erkennt man sogleich an dem üblen Geruch, dass die Verbrennung eine sehr unvollständige ist. Ja sogar Schwefel selbst, welchen die Verfasser nach ihrer Methode analysirt haben, kann nicht ohne Verlust mit Kali geschmolzen werden. Mehrere Versuche haben mir dies gezeigt. Sobald der Schwefel mit dem schmelzenden Kali in Berührung kommt, entsteht eine lebhafte Reaction, wobei immer etwas von dem Schwefel verflüchtigt wird, was man gleich an dem Geruch und der Schwarzfärbung der Seiten der Silberschale sieht. Der Schwefelgehalt, welchen Fahlberg und Iles in Schwefelsorten des Handels gefunden haben, nämlich 98,04 und 98,30%, ist offenbar zu gering. In sicilianischem Stangenschwefel wenigstens betragen die Verunreinigungen nach meinen Analysen höchstens $^{2}/_{10}$ %. Substanzen, deren Zersetzungspunkt niedriger liegt, als der Schmelzpunkt des Kalis — etwa 120° — sind auch nach dieser Methode unmöglich zu analysiren. Die Verfasser schlagen freilich vor, erst durch Erhitzung mit Kalilauge in zugeschmolzenem Rohr die Substanz mit dem Kali zu binden. Dass es aber unmöglich wäre, in dieser Weise z. B. Sulfhydrate, Sulfide, Schwefelkohlenstoff und ähnliche Verbindungen zu analysiren, liegt auf der Hand. Einige können wohl mit dem Alkali gebunden werden, aber immer ist die Verbindung so lose, dass Wasser und Kohlensäure eine partielle Zersetzung verursachen, wodurch Verlust an Schwefel herbeigeführt werden muss.

Die Methode, von welcher hier gesprochen werden soll, gründet sich auf die vollständige Oxydation der Substanzen in einem aus Sauerstoff und Stickoxyd gemischten Strom, somit eigentlich in Untersalpetersäuregas. Der Apparat wird in folgender Weise hergerichtet.

Das eine Ende eines Verbrennungsrohres, welches etwas länger ist als der Verbrennungsofen, wird zu einem etwa 20 *cm* langen und $^{1}/_{2}$ *cm*

dicken Rohre ausgezogen. Das ausgezogene Rohr biegt man im stumpfen Winkel. Zugleich werden vier Rollen aus Platindrahtnetz angefertigt, jede etwa 7 *cm* lang. Das Stickoxydgas wird aus Kupfer und gewöhnlicher roher Salpetersäure in einem Kipp'schen Apparat entwickelt. Das Gasableitungsrohr mit Hahn wird am besten eingeschliffen. Ein Gummipfropf kann auch angewendet werden. Er muss dann aber vor jedem Gebrauch in geschmolzenes Paraffin eingetaucht und unmittelbar nachher in den Apparat eingesetzt werden. Stickoxydgas wird in einem solchen Apparat eben so ruhig und regelmässig entwickelt, wie Kohlensäure oder Wasserstoffgas. Nach jedem Gebrauch wird die Säure aus dem Apparat entleert. Das Kupfer wird nämlich, auch wenn der Apparat geschlossen ist, von den Dämpfen der Säure etwas angegriffen. Der Apparat wird entweder durch einen in das untere Gefäss eingeschliffenen Hahn oder in derselben Weise wie das Wasser aus einer Spritzflasche durch einen kleinen Kautschukblasebalg entleert. Dieselbe Säure kann in einem solchen Apparat 8—10 mal benutzt werden. Sowohl das Stickoxydgas wie der Sauerstoff müssen erst durch Waschflaschen mit Wasser passiren. Wenn der Gummischlauch, welcher den Stickoxydapparat mit der Waschflasche verbindet, vor dem Gebrauche wohl angefeuchtet ist, wird er nur wenig angegriffen.

Das Rohr wird nun in folgender Weise beschickt. Nächst der Biegung kommt eine Platinrolle. Demnächst und etwa 10 *cm* davon ein Schiffchen mit rauchender Salpetersäure. Das Schiffchen wird am besten in folgender Weise gefüllt: es wird zur Hälfte in das Rohr eingesteckt, dann mittelst eines pipettenförmigen Rohres mit der Säure gefüllt und nachher eingeschoben. Etwa 10 *cm* von dem Schiffchen kommt noch eine Platinrolle und etwa 5 *cm* davon die dritte Rolle. Unmittelbar hinter diese kommt das Schiffchen mit der Substanz und dann die letzte Platinrolle. Das gabelförmige Zuleitungsrohr wird schliesslich durch einen Kork mit dem Rohr und durch Gummiröhren mit den Waschflaschen verbunden. Das ausgezogene und gebogene Rohr wird in einen kleinen Kolben von etwa 100 *cc* Inhalt eingesteckt. Der Kolben dient als Vorlage und wird mit so viel Wasser gefüllt, dass die Rohröffnung von dem Wasser geschlossen wird. Das Schiffchen mit Salpetersäure wird im Anfange der Verbrennung, wenn nöthig, vor allzu starker Verdunstung geschützt. Man lässt nun einen mässigen Strom von etwa gleichen Mengen Sauerstoff und Stickoxyd durch das Rohr strömen. Der Inhalt des Rohres wird dadurch bald roth. Die Platin-

rollen vor und hinter dem Schiffchen mit Salpetersäure werden gleichzeitig zum gelinden Glühen erhitzt. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, wird die Rolle vor der Substanz auch zum Rothglühen erhitzt. Hierauf ist besonders Gewicht zu legen, wenn leicht flüchtige Substanzen wie Sulfhydrate oder Sulfide verbrannt werden, weil die primären Oxydationsproducte sehr geneigt sind, sich zurückzuziehen. Die Verbrennung wird nun ganz in derselben Weise eingeleitet und ausgeführt wie bei einer Elementaranalyse, das heisst, man schreitet langsam rückwärts. Die Färbung des Rohres zwischen den beiden Schiffchen dient dabei als Indicator. Wird eine solche nicht wahrgenommen, so ist es ein Zeichen, dass aller disponible Sauerstoff verbraucht oder nahezu verbraucht wird, und die Verbrennung muss verlangsamt werden. Die Salpetersäure in dem Schiffchen dient dabei als Reserve. Die heissen Gase, welche darüber gehen, führen immer genug Sauerstoffverbindungen mit sich, um etwa unverbrannte Partien bei der letzten Rolle vollständig zu verbrennen. Wenn die Gase bei dem Ausgange aus dem Rohre in der Biegung während der ganzen Verbrennung immer roth waren, ist man sicher, dass die Verbrennung vollständig war.

Leicht flüchtige Verbindungen werden in kleine Kugeln eingeschlossen und, wenn sie sehr flüchtig sind, werden zwei Schiffchen mit Salpetersäure dicht hinter einander verwendet. Wenn die Verbrennung langsam genug geleitet wird, treten keine Feuererscheinungen auf, aber die Verbrennung kann auch ohne Gefahr sehr beschleunigt werden. Die Feuererscheinungen sind nämlich von keinen Explosionen begleitet, nur eine schwach leuchtende Flamme zieht langsam zwischen der Platinrolle und dem Schiffchen hin und zündet die Substanz an. Wenn dies geschieht, werden die Gasleitungshähne nur einen Augenblick zugedreht und die Flamme erlischt sogleich. Bei den aromatischen, namentlich den Naphtalinverbindungen, kann es vorkommen, dass die Substanz erst nitrirt wird und dann wie Zunder verbrennt. Auch in diesem Falle geht keine unverbrannte Substanz durch die letzte Platinrolle, wenn sich nur genügend Salpetersäure in dem Schiffchen vorfindet. Es gilt daher als allgemeine Regel, dass, je geschwinder die Verbrennung vor sich geht, desto mehr Salpetersäure gebraucht wird und umgekehrt. Wenn alles in dem Schiffchen verbrannt ist, schreitet man mit der Erhitzung vorwärts, bis sowohl die Salpetersäure wie die gebildete Schwefelsäure in die Vorlage überdestillirt sind. Hierbei ist zu bemerken, dass sich, wenn auch sehr selten, in der Nähe des Salpeter-

säure-Schiffchens dunkle Tropfen absetzen. Diese enthalten Nitroverbindungen der Schwefelsäure, die beim Erhitzen Stickoxyd entwickeln. Enthält daher das Rohr überschüssigen Sauerstoff, so tritt eine Condensation ein, die unfehlbar ein heftiges Zurücksteigen des Wassers in der Vorlage zur Folge hat. Zeigen sich daher solche Tropfen, so lässt man am Anfange des Ueberdestillirens der Salpetersäure nur Stickoxyd übergehen. In jedem Falle leitet man zuletzt nur Sauerstoff durch, bis das Innere des Rohres farblos wird, erlöscht die Flamme, so leitet man noch eine kurze Zeit Sauerstoff durch, trennt dann die eine Waschflasche von dem Rohr und lässt völlig erkalten. Der Inhalt der Vorlage wird in eine Porzellanschale entleert, Rohr und Vorlage werden mit Wasser gewaschen, bis sich keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigt, das Ganze wird auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt. Das Rohr wascht man am besten in folgender Weise. Nachdem die Vorlage weggenommen ist, wird das ausgezogene Ende des Rohres erst mit Wasser abgespült und dann ein Ausflussrohr mit Quetschhahn in ähnlicher Weise wie auf Büretten aufgesetzt. Die Platinrollen werden nun ausgeschüttelt, etwas Wasser in das Rohr gelassen und durch den Quetschhahn wieder in die Schale entleert, was einigemal wiederholt wird, bis das Rohr schwefelsäurefrei ist.

Wenn die zu analysirende Substanz kein Metall enthält, und somit alle gebildete Schwefelsäure in die Vorlage kommt, kann man die zeitraubende Fällung der Schwefelsäure ganz umgehen und die Säure durch Titration bestimmen. Das Resultat ist fast so genau wie die Fällungsanalyse und weicht nicht mehr als $^1/_{10}$ höchstens $^2/_{10}$ von diesem ab. Ich titrire sie durch etwa halbnormales Alkali, welches aus Kali bereitet mit etwas Barythydrat versetzt und nachher klar filtrirt worden ist. Das Alkali wird hierdurch ganz kohlensäurefrei und die Endreaction sehr scharf.

Um die Säure für die Titration vorzubereiten, wird sie auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, nachher 2—3 mal hinter einander mit etwas Salzsäure versetzt und wieder verdunstet, zuletzt bis man keinen sauren Geruch wahrnehmen kann, dann mit Wasser verdünnt und mit dem Alkali titrirt.

Folgende Versuche zeigen, dass bei dem Verdampfen der Säure kein Verlust an Schwefelsäure entsteht:

1) 100 *cc* einer verdünnten Schwefelsäure wurden mit Chlorbaryum gefällt. Es wurden erhalten 1,2534 *g* $BaSO_4 = 0{,}5272$ *g* H_2SO_4.

2) 100 *cc* derselben Säure wurden erst mit 20 *cc* rauchender Salpetersäure versetzt, nachher auf dem Wasserbade verdunstet, zuletzt dreimal mit Salzsäure. Es wurden erhalten 1,2598 *g* $BaSO_4$. 20 *cc* der Salpetersäure gaben nach besonderem Versuche 4 *mg* $BaSO_4$; somit wurden eigentlich 1,2558 *g* $BaSO_4 = 0{,}5282$ *g* H_2SO_4 erhalten.

3) 100 *cc* derselben Säure wurden wie in 2) behandelt, nur wurde die Verdunstung mit Salzsäure unterlassen. Es wurden erhalten $1{,}2581 - 0{,}004 = 1{,}2541$ *g* $BaSO_4 = 0{,}5275$ *g* H_2SO_4.

4) 50 *cc* einer anderen verdünnten Schwefelsäure gaben bei der Titration mit Alkali 1,517 *g* H_2SO_4.

5) 50 *cc* in derselben Weise behandelt gaben 1,518 *g* H_2SO_4.

6) 50 *cc* wurden erst mit rauchender Salpetersäure und nachher mit Salzsäure verdunstet. Bei der Titration wurden erhalten 1,515 *g* H_2SO_4.

7) 50 *cc* wurden in derselben Weise behandelt, nur wurde der Zusatz von Salzsäure unterlassen. Es wurden erhalten 1,519 *g* H_2SO_4.

8) 50 *cc* wurden erst ohne Zusatz von Säure, nachher mit Salzsäure verdunstet. Es wurden erhalten 1,519 *g* H_2SO_4.

9) 50 *cc* wurden mit rauchender Salpetersäure versetzt, zur Trockne verdunstet und nachher 18 Stunden auf stark siedendem Wasserbade, zuletzt nach Zusatz von Salzsäure, erhitzt. Es wurden erhalten 1,508 *g* H_2SO_4.

Ich habe in den letzten zwei Jahren zahlreiche Schwefelbestimmungen nach dieser Methode ausgeführt und dieselbe hat sich dabei gut bewährt. Folgende Beleganalysen mögen schliesslich hier Platz finden.

1) Stangenschwefel:
 0,1912 *g* gaben 1,3943 *g* $BaSO_4 = 0{,}1914$ *g* $S = 100{,}10$ %.

2) Naphtalinsulfonsaures Kali, $2\,C_{10}H_7SO_3K + H_2O$:
 0,6422 *g* gaben 0,578 *g* $BaSO_4$; berechnet 12,54 % Schwefel; erhalten 12,36 %.

3) Toluoldisulfonsaures Kali, $C_7H_6S_2O_6K_2 + H_2O$:
 0,9381 *g* gaben 1,261 *g* $BaSO_4$; berechnet 18,49 % Schwefel; erhalten 18,46 %.

4) Schwefelkohlenstoff:
 0,4211 *g* gaben 2,5745 *g* $BaSO_4$; berechnet 84,21 % Schwefel; erhalten 83,96 %.

5) Aethylsulfid:

0,544 *g* gaben 1,417 *g* $BaSO_4$; berechnet 35,55 % Schwefel; erhalten 35,77 %.

Bei der Fällung der Säure mit Chlorbaryum erhält man somit ein sehr genaues Resultat und bei der Titration der Säure ein Resultat, welches nicht über $^1/_{10}$ *cc* halbnormaler Säure von diesem abweicht.

Ueber Trennung von Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff.

Von

Emil Berglund.

Es ist hinreichend bekannt, wie verschieden die Ansichten über die Anwendbarkeit der oben genannten Scheidungsmethode gewesen sind. Meist stimmte man wohl der Meinung von Fresenius bei, nämlich dass eine vollständige Trennung von Kupfer und Zink nur durch wiederholtes Fällen mit Schwefelwasserstoff zu erreichen wäre. Es unterliegt keinem Zweifel, dass man auf dem von Fresenius angegebenen Wege ein vollkommen genügendes Resultat erreichen kann; ein wiederholtes Ausfällen ist jedoch zeitraubend und kann auch die Schärfe der Resultate eben nicht erhöhen. Eine Vereinfachung der Methode könnte daher wohl wünschenswerth erscheinen. — Mit Analysirung von Messing und Bronce beschäftigt, nahm ich Veranlassung, die Methode eingehender zu prüfen. Die meinen Versuchen zu Grunde liegende Gedankenfolge war einfach folgende: Der Gehalt an Zink in dem beim ersten Fällen erhaltenen Schwefelkupfer könnte allerdings auf einer Neigung des Zinks beruhen, sich auch in saurer Lösung zusammen mit dem Kupfer niederzuschlagen, aber andererseits auch eine Folge des Auswaschens mit Schwefelwasserstoffwasser sein. In letzterem Falle würde man unmittelbar ein zinkfreies Schwefelkupfer erhalten, sobald man dem Waschwasser eine passende Menge Salzsäure zufügte. Zufällig erfuhr ich erst, nachdem ich meine Versuche in dieser Richtung fast abgeschlossen hatte, dass dieser Gegenstand schon früher von demselben Gesichtspunkt aus von G. Larsen*) bearbeitet worden war. Ein kurzer Bericht meiner Beobachtungen dürfte aber dennoch nicht ganz ohne Interesse sein, weil

*) Diese Zeitschrift **17**, 312.

sie die ziemlich kurz gefassten Angaben Larsen's in der Hauptsache ebensowohl bestätigen wie ergänzen. Zugleich ist es mir gelungen, den wahrscheinlichen Grund der so widersprechenden Resultate der älteren Arbeiten auf diesem Gebiete ausfindig zu machen.

Man kann sich leicht durch einen einfachen Versuch überzeugen, dass ein Auswaschen des Schwefelkupfers mit Schwefelwasserstoffwasser in vorliegendem Falle kein gutes Resultat ergeben kann: Mischt man Lösungen von Kupfer- und Zinksalz, fügt nach der Vorschrift von Fresenius Salzsäure hinzu, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und gibt dann zu einem kleinen Theile des sauren, zinkhaltigen Filtrates eine bedeutende Quantität Schwefelwasserstoffwasser, so scheidet sich nach einiger Zeit eine ganz bemerkbare Fällung von Schwefelzink aus. Es ist einleuchtend, dass beim Auswaschen von aus einer zinkhaltigen Lösung gefälltem Schwefelkupfer mit Schwefelwasserstoffwasser gerade eine solche Verdünnung der zinkhaltigen Flüssigkeit vor sich geht, und das Ergebniss wird in der Regel eine zinkhaltige Fällung sein. Wie viel Schwefelzink sich hierbei niederschlägt, lässt sich im Allgemeinen nicht voraussagen; es hängt dies von verschiedenen Umständen ab, worauf ich weiterhin zurückkomme.

Es folgen hier zunächst die Resultate einiger vergleichenden Versuche (ich hätte deren viele hinzufügen können) hinsichtlich des Effectes beim Auswaschen, einerseits mit Schwefelwasserstoffwasser, andererseits mit verdünnter, schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure. Diese, sowie die übrigen vorläufigen Versuche wurden folgendermaassen ausgeführt: Die Kupfer-Zinklösung*) (Sulfat oder Chlorid) wurde mit einer grösseren oder kleineren Menge Salzsäure versetzt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und filtrirt. Die beim Auswaschen angewandte schwefelwasserstoffhaltige Salzsäure war bei anfänglichen Versuchen eine Mischung von 10 Vol. Schwefelwasserstoffwasser und 1 Vol. Salzsäure (spec. Gew. 1,10); es zeigte sich jedoch später, dass eine Waschflüssigkeit aus 20 Vol. Schwefelwasserstoffwasser und 1 Vol. Salzsäure hinreichend stark war.**) Nach

*) Ich benutzte anfangs eine ziemlich zinkhaltige Mischung, weil nach Grundmann's Angaben (Journ. f. prakt. Chem. **73**, 241) die Scheidung bei grösserem Zinkgehalt am schwierigsten erfolgt, was indessen nicht ganz richtig ist.

**) Larsen wäscht mit einer Salzsäure von 1,05 spec. Gew. aus, welche somit circa 10mal stärker als nöthig ist. Die Anwendung einer so starken Säure hat ausserdem das gegen sich, dass die Waschflüssigkeit vielmal stärker sauer wird, als die Metall-Lösung. Auf 250 *cc* Lösung nimmt nämlich Larsen nur 30 *cc* Salzsäure von 1,10 spec. Gew.

dem Auswaschen mit Salzsäure wurde die Säure vollständig mit Schwefelwasserstoffwasser entfernt. Das gewaschene Schwefelkupfer wurde nebst dem Filter in einen Porzellantiegel gebracht, im Luft- oder Sandbade getrocknet und dann geröstet.*) Das Röstproduct wurde in Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft, in Wasser gelöst, mit wenigstens 1/5 Vol. Salzsäure versetzt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und filtrirt. Das Filtrat wurde nebst dem Waschwasser zur Trockne eingedampft, der Rückstand in ein wenig Wasser aufgenommen und mit Natriumcarbonat gefällt.

Die Salzsäure hatte ein specifisches Gewicht von 1,10.

Metall-Lösung	Salzsäure-zusatz	Waschflüssigkeit	Zinkgehalt im Schwefelkupfer
1) 0,944 *g* Zn + 0,213 *g* Cu als Chlorid in 260 *cc*	60 *cc*	10 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0
2) 0,944 *g* Zn + 0,213 *g* Cu als Chlorid in 260 *cc*	60 „	Schwefelwasserstoffwasser	0,012 *g* ZnO
3) 0,944 *g* Zn + 0,213 *g* Cu als Sulfat in 130 *cc*	37 „	10 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0
4) 0,944 *g* Zn + 0,213 *g* Cu als Sulfat in 130 *cc*	37 „	Wasser	0,018 *g* ZnO

Es war somit die Möglichkeit einer vollständigen Trennung von Kupfer und Zink durch einmaliges Fällen mit Schwefelwasserstoff bewiesen. Nun galt es, die passende Concentration der Metall-Lösung und die Grösse des Säurezusatzes näher zu bestimmen; diese beiden Umstände sind nämlich wohl zu berücksichtigen, denn das Gelingen hängt eben so viel von der absoluten Säuremenge wie von dem Säuregehalt ab. Bei der Bestimmung der Concentration bringt Fresenius nur den Kupfergehalt in Anrechnung (0,2 *g* in 25 *cc* Lösung), was auch gewissermaassen

*) Ich ziehe ein vorhergehendes Rösten der unmittelbaren Lösung des Schwefelkupfers in Säure unbedingt vor. Die vollständige Zersetzung des ungerösteten Schwefelkupfers geht langsam von statten, und der ausgeschiedene, häufig stark zusammengeballte Schwefel kann bisweilen einen Theil der Kupferlösung so fest einschliessen, dass eine vollständige Auswaschung kaum zu erreichen ist. Die Röstung ist nach 3/4- bis 1stündigem Glühen in schräg gelegtem Tiegel beinahe eine vollständige.

berechtigt sein kann (siehe weiter unten), allein bei sehr zinkreichen Mischungen lässt sich diese Regel kaum einhalten. Bei meinen Versuchen hat sich eine Concentration von circa 5 *mg* Metall (Kupfer und Zink) per Cubikcentimeter Lösung am besten bewährt. Eine stärkere Concentration scheint das Auswaschen zu erschweren, eine grössere Verdünnung ist unbequem. Hinsichtlich des Säurezusatzes gibt Fresenius die Vorschrift, 10 *cc* Salzsäure auf 25 *cc* Metallsalzlösung zu nehmen. Handelt es sich nur um eine Scheidung von Kupfer und Zink, so ist dieser Säurezusatz unbedingt anwendbar. Es müsste doch offenbar von Interesse sein, das Minimum des zulässigen Säurezusatzes kennen zu lernen, falls nämlich das Schwefelkupfer zusammen mit z. B. Schwefelcadmium oder anderen in Säure verhältnissmässig leicht löslichen Schwefelmetallen auszufällen wäre. Ich habe in dieser Hinsicht eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate hier folgen:

Metall-Lösung	Salzsäure-zusatz	Waschflüssigkeit	Zinkgehalt im Schwefelkupfer
1) 0,944 *g* Zn + 0,213 *g* Cu als Chlorid in 230 *cc*	23 *cc* (1/10 Vol.)	10 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0
2) 0,944 *g* Zn + 0,213 *g* Cu als Chlorid in 230 *cc*	15 *cc* (1/15 Vol.)	15 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0
3) 0,944 *g* Zn + 0,213 *g* Cu als Chlorid in 230 *cc*	12 *cc* (1/20 Vol.)	20 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0
4) 0,944 *g* Zn + 0,213 *g* Cu als Chlorid in 230 *cc*	9 *cc* (1/25 Vol.)	25 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0
5) 0,944 *g* Zn + 0,213 *g* Cu als Chlorid in 230 *cc*	6 *cc* (1/40 Vol.)	40 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0,0055 *g* ZnO

Entsprechende Versuche mit Sulfat gaben in der Hauptsache gleiche Resultate.

Man könnte vielleicht hieraus schliessen, dass das zulässige Minimum des Säurezusatzes im Allgemeinen bei circa $^1/_{25}$ Vol. läge, was jedoch keineswegs der Fall ist; denn wie aus den folgenden Versuchen zu ersehen ist, muss — um ein Ausfällen des Zinks zu verhüten — der Säuregehalt um so grösser sein, je mehr Kupfer die Lösung enthält.

Metall-Lösung	Salzsäure-zusatz	Waschflüssigkeit	Zinkgehalt im Schwefelkupfer
1) 0,116 *g* Zn + 0,450 *g* Cu als Sulfat in 112 *cc*	4,5 *cc* (1/25 Vol.)	25 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0,009 *g* ZnO
2) 0,116 *g* Zn + 0,450 *g* Cu als Sulfat in 112 *cc*	5,5 *cc* (1/20 Vol.)	20 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0,008 *g* "
3) 0,116 *g* Zn + 0,450 *g* Cu als Sulfat in 112 *cc*	7,5 *cc* (1/15 Vol.)	20 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0
4) 0,039 *g* Zn + 0,390 *g* Cu als Sulfat in 86 *cc*	8,6 *cc* (1/10 Vol.)	20 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0,003 *g* "
5) 0,039 *g* Zn + 0,390 *g* Cu als Sulfat in 86 *cc*	17 *cc* (1/5 Vol.)	20 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0
6) 0,024 *g* Zn + 0,390 *g* Cu als Sulfat in 83 *cc*	16 *cc* (1/5 Vol.)	20 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0

Es leuchtet somit ein, dass sich der Säurezusatz mehr nach der Kupfer- als nach der Zinkmenge richten muss. 1/5 Vol. Salzsäure dürfte doch jedenfalls bei der oben angegebenen Concentration der Lösung ausreichen, um ein Ausfallen von Schwefelzink zu verhindern.

Wie aus den vorstehenden, sowie aus einigen weiterhin näher angegebenen Versuchen erhellt, liegt hier offenbar ein Fall der Massenwirkung vor: je mehr sich Fällbares vorfindet, desto leichter fällt auch das an und für sich Unfällbare, je mehr vom letzteren, desto schwieriger fällt das an und für sich Fällbare. Aehnliche Beispiele der Massenwirkung kennt man ja schon sehr viele, obgleich man denselben nicht immer die Aufmerksamkeit geschenkt hat, welche sie wahrscheinlich verdienen. Sie scheinen darauf hinzudeuten, dass die chemischen Trennungsmethoden nicht, wie es doch häufig geschieht, mit Mischungen zu prüfen sind, welche die zu trennenden Stoffe in annähernd gleichen Proportionen enthalten; im Gegentheil sollte man die Mischungsverhältnisse möglichst ungleich wählen.*)

*) Ein anderes, noch schlagenderes Beispiel der Massenwirkung bieten die

Da mir indessen ein Zusatz von $^1/_5$ Vol. Salzsäure allzu gross erschien, um eine gleichzeitige Ausfällung von Schwefelkupfer und z. B. Schwefelcadmium zu gestatten, so versuchte ich unter Beibehaltung der ungefähr gleichen Säuremenge den relativen Säuregehalt herabzusetzen. Da eine nicht zu sehr verdünnte Cadmiumlösung bei Zusatz von $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure noch vollständig von Schwefelwasserstoff gefällt wird, versuchte ich diesen Säuregehalt festzuhalten, hatte dann aber dafür Sorge zu tragen, die Metall-Lösung entsprechend zu verdünnen. Es zeigte sich dabei, dass die Concentration der Lösung nach folgender Modification der oben angegebenen Regel bestimmt werden konnte: Man berechnet den Metallgehalt der Lösung derart, dass circa 5 *mg* Metall auf den Cubikcentimeter Lösung kommen, jedoch mit dem Vorbehalt, dass bei Mischungen, welche weniger Zink als Kupfer enthalten, die Zinkmenge nichtsdestoweniger gleich der des Kupfers angenommen wird.

Folgende Versuche sind dieser Regel gemäss ausgeführt worden:

Metall-Lösung	Salzsäure-zusatz	Waschflüssigkeit	Zinkgehalt im Schwefelkupfer
0,039 *g* Zn + 0,390 *g* Cu als Sulfat in 156 *cc*	15,6 *cc* ($^1/_{10}$ Vol.)	20 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0
0,024 *g* Zn + 0,390 *g* Cu als Sulfat in 156 *cc*	15,6 *cc* ($^1/_{10}$ Vol.)	20 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0

Bei Anwendung der vorigen Regel der Concentration:

Metall-Lösung	Salzsäure-zusatz	Waschflüssigkeit	Zinkgehalt im Schwefelkupfer
0,039 *g* Zn + 0,390 *g* Cu als Sulfat in 86 *cc*	8,6 *cc* ($^1/_{10}$ Vol.)	20 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0,003 *g* ZnO

Cadmiumsalze. Eine reine Cadmiumlösung (selbst eine sehr verdünnte) mit $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure versetzt, wird durch Schwefelwasserstoff noch vollständig gefällt, bei Zusatz von 1 Vol. Salzsäure aber fällt keine Spur von Schwefelcadmium. Setzt man nun einer Zinklösung eine Kleinigkeit Cadmiumsalz zu (etwa 0,1 Proc.), so verhält sich die Mischung ungefähr wie eine reine Zinklösung, d. h. Schwefelwasserstoff gibt nur bei schwachem Ansäuern (circa $^1/_{40}$ Vol. Salzsäure) eine Fällung und diese besteht der Hauptsache nach nicht aus Schwefelcadmium, sondern aus Schwefelzink. Mischt man dagegen einer Kupferlösung ein wenig Cadmiumsalz bei, so kann man beim Einleiten von Schwefelwasserstoffwasser nicht einmal durch Zusatz eines ganzen Volumens starken Königswassers die vollständige Ausfällung des Schwefelcadmiums mit dem Schwefelkupfer verhindern.

Die vorher gegebenen Regeln betreffs der Concentration sind natürlich so aufzufassen, dass der Metallgehalt der Lösung den in den Regeln angegebenen nicht übersteigen darf. Dagegen kann man die Lösung beliebig verdünnter machen, ohne dass die Hauptfrage — die vollständige Trennung von Kupfer und Zink durch einmaliges Fällen — davon berührt wird, denn das Kupfer wird von Schwefelwasserstoff vollständig gefällt, man könnte sagen unabhängig sowohl vom Säuregehalt als von der absoluten Säuremenge. Es leuchtet jedoch ein, dass man sich bei grösserer Verdünnung mehr und mehr von dem erlaubten Minimum der Säuremenge entfernt.

Larsen nimmt sowohl das Fällen des Schwefelkupfers als das Auswaschen desselben warm vor. Dass die Scheidung dabei nicht besser ausfallen kann, ist aus dem Vorhergehenden klar. Eher könnte ich das Gegentheil behaupten, natürlich nicht deswegen, weil das Zink aus einer warmen Lösung etwa leichter als aus einer kalten fällt, sondern weil das warm gefällte, häufig stark zusammengeballte Schwefelkupfer dem Auswaschen grössere Schwierigkeiten zu bereiten scheint.

Baubigny hat gezeigt,*) dass frisch gefälltes Schwefelkupfer in einer sauren, schwefelwasserstoffhaltigen Metall-Lösung der Gruppe 4 eine Ausscheidung von Schwefelmetall hervorrufen kann, obschon die Metall-Lösung an und für sich nicht von Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Um zu prüfen, inwiefern das Schwefelkupfer im hier vorliegenden Falle bei längerer Berührung einen Einfluss auf die zinkhaltige Lösung ausübe, habe ich folgende Versuche ausgeführt:

1) 0,039 *g* Zn + 0,390 *g* Cu als Sulfat in 156 *cc* Lösung wurden mit 15,6 *cc* (1/10 Vol.) Salzsäure versetzt, mit Schwefelwasserstoff übersättigt und während 24 Stunden bei Seite gestellt. Das abfiltrirte und ausgewaschene Schwefelkupfer enthielt . . . . 0,0015 *g* ZnO

2) 0,039 *g* Zn + 0,390 *g* Cu als Sulfat in 156 *cc* Lösung wurden wie vorher behandelt, aber schon nach 4 Stunden filtrirt. Das Schwefelkupfer enthielt . . . 0,0005 *g* ZnO

3) 0,039 *g* Zn + 0,390 *g* Cu wurden wie vorher behandelt, aber sogleich filtrirt. Der Zinkgehalt im Schwefelkupfer war 0

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 1438.

4) 0,039 *g* Zn + 0,390 *g* Cu als Sulfat in 86 *cc* Lösung wurden mit 17 *cc* ($^1/_5$ Vol.) Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff übersättigt. Nach 24 Stunden wurde filtrirt. Das Schwefelkupfer enthielt . . . . 0,0005 *g* ZnO

5) 0,039 *g* Zn + 0,390 *g* Cu als Sulfat wurden wie in 4) behandelt, aber sogleich filtrirt. Der Zinkgehalt im Schwefelkupfer war 0

Das Schwefelkupfer übt somit unzweifelhaft einen Einfluss aus (doch um so geringer, je mehr Säure die Lösung enthält); dies darf jedoch nicht weiter auf das Verfahren beim Analysiren einwirken, als dass man das Schwefelkupfer unmittelbar nach dem Ausfällen abfiltrirt. Im Uebrigen ist es höchst wahrscheinlich, dass man durch eine Erhöhung des Säurezusatzes der Einwirkung des Schwefelkupfers ganz vorbeugen könnte.

Weiterhin habe ich untersucht, inwiefern fremde Salze der Gruppen 2 und 4 auf fragliche Trennungsmethode Einfluss ausüben und lässt sich aus folgenden Versuchen ersehen, nach welcher Seite hin sie wirken.

Metall-Lösung	Salzsäure-zusatz	Waschflüssigkeit	Zinkgehalt im Schwefelkupfer
1) 0,944 *g* Zn + 0,213 *g* Cu als Sulfat in 230 *cc*	6 *cc* ($^1/_{40}$ Vol.)	40 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0,0055 *g* ZnO
2) Dieselbe Lösung wie in 1) mit 10 *g* $MgCl_2 + 6\,H_2O$ versetzt	6 *cc* ($^1/_{40}$ Vol.)	40 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	Spuren
3) Dieselbe Lösung wie in 1) mit 10 *g* $FeSO_4 + 7$ aq. versetzt	6 *cc* ($^1/_{40}$ Vol.)	40 Vol. Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Salzsäure	0,0030 *g* ZnO

Das Vorhandensein der fremden Salze scheint somit die Ausfällung von Schwefelzink eher zu verhindern als zu befördern, was wahrscheinlich auf einer Massenwirkung oder vielleicht auf einer Doppelsalzbildung beruht.

Endlich habe ich die Ursache der so streitigen Urtheile über fragliche Trennungsmethode herauszufinden versucht, denn es konnte bei dieser Meinungsverschiedenheit wohl nicht von Missgriffen die Rede sein, sondern sie musste von einer nicht speciell hervorgehobenen Ungleichheit der Arbeitsmethoden abhängen. Auf der einen Seite sind

wie bekannt H. Rose, Spirgatis und Andere der festen Meinung, dass eine vollständige Trennung von Kupfer und Zink durch einmaliges Fällen mit Schwefelwasserstoff und Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser gut gelingt; auf der anderen Seite stehen dagegen Fresenius, Rivot und Bouquet, Calvert, Grundmann, Elliot und Storer, Hampe und Fraatz, sowie Andere und verwerfen entweder die Methode als untauglich gänzlich, oder erklären, dass man nur durch mehrmaliges Fällen des Schwefelkupfers ein gutes Resultat erreichen kann.

Es scheint indess die Ursache dieses Meinungsstreites eine sehr einfache zu sein. Es ist vorher erwähnt worden, dass eine saure zinkhaltige Lösung (das saure Filtrat beim Abfiltriren des Schwefelkupfers) mit einer grossen Menge Schwefelwasserstoffwasser vermischt in der Regel nach längerer oder kürzerer Zeit eine Fällung von Schwefelzink absetzt. Die Grösse dieser Fällung hängt nun von mehreren Umständen, wie Säuregehalt, Temperatur etc. ab, speciell jedoch von folgenden beiden: 1) von der Stärke des Schwefelwasserstoffwassers und 2) von der Dauer der Einwirkung, so dass also um so mehr Schwefelzink ausgefällt wird, je stärker das Schwefelwasserstoffwasser ist und je länger die Einwirkung dauert. Es lässt sich hieraus folgern, dass man ein wesentlich verschiedenes Resultat erreichen muss, je nachdem man aus einer zinkhaltigen Lösung gefälltes Schwefelkupfer mit stärkerem oder schwächerem Schwefelwasserstoffwasser auswäscht. In ersterem Falle muss sich mehr Zink ausscheiden als in letzterem und dies aus zweierlei Gründen: erstens direct, da der Schwefelwasserstoffgehalt ein höherer ist, sodann indirect, weil ein höherer Schwefelwasserstoffgehalt das Auswaschen wesentlich verzögert und somit die Wirkungszeit verlängert. Wird nämlich Schwefelkupfer mit selbst sehr schwachem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, so vertheilt sich das Schwefelmetall äusserst fein, verstopft die Filterporen und zeigt eine starke Neigung, trübes Filtrat zu geben. Hinreichend verdünntes Schwefelwasserstoffwasser erzeugt diese Veränderungen gar nicht oder doch bei weitem nicht in demselben Grade. Es ist unter so bewandten Umständen eine berechtigte Vermuthung, dass der Grund des oben angedeuteten Widerspruches der Meinungen einfach in einer verschiedenen Stärke des zum Waschen angewandten Schwefelwasserstoffwassers zu suchen ist. Wie verschieden die Resultate dabei ausfallen können, geht aus den folgenden Versuchen hervor:

Metall-Lösung	Salzsäure-zusatz	Waschflüssigkeit	Zinkgehalt im Schwefelkupfer
1) 0,944 *g* Zn + 0,213 *g* Cu als Chlorid in 230 *cc*	23 *cc* (1/10 Vol.)	1 Vol. concentrirtes Schwefelwasserstoffwasser + 1 Vol. Wasser	0,0100 *g* ZnO
2) Dieselbe Lösung	23 *cc* (1/10 Vol.)	1 Vol. concentrirtes Schwefelwasserstoffwasser + 25 Vol. Wasser	0,0025 « «
3) Dieselbe Lösung	23 *cc* (1/10 Vol.)	1 Vol. concentrirtes Schwefelwasserstoffwasser + 100 Vol. Wasser	0

Es wäre somit allerdings möglich, Kupfer und Zink durch einmaliges Fällen mit Schwefelwasserstoff vollständig zu trennen, auch beim Waschen mit Schwefelwasserstoffwasser, sobald man dieses nur hinreichend verdünnt. Ich ziehe jedoch ein vorhergehendes Auswaschen mit Salzsäure, das ja immer ein sicheres Resultat gibt, unbedingt vor.

Aus dem oben Angeführten geht überdies hervor, dass man beim Waschen der Schwefelmetalle überhaupt nie ein starkes Schwefelwasserstoffwasser anwenden darf; man verzögert und erschwert dadurch nur die Arbeit. Ich benutze ein so schwaches Schwefelwasserstoffwasser, dass es Bleizuckerlösung nur noch bräunt, ohne eine eigentliche Fällung hervorzurufen (1 Vol. concentrirtes Schwefelwasserstoffwasser auf 100 bis 125 Vol. Wasser). Man braucht dabei eine Oxydation der Schwefelmetalle durchaus nicht zu befürchten. Ich habe häufig das Auswaschen absichtlich langsam und in offenem Trichter vorgenommen, ohne dass ich je das auszuwaschende Metall im Filtrate entdecken konnte. — Aus denselben Gründen vermeide man beim Fällen der Schwefelmetalle einen allzu grossen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff. Es ist leicht zu erkennen, wann das Schwefelkupfer vollständig gefällt ist. Das Schwefelmetall setzt sich dann leicht ab, und die obenstehende Flüssigkeit ist klar, nicht wie vorher trübe und bräunlich. Ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff gibt ein leichter auszuwaschendes Schwefelmetall als ein langsamer.

Das hauptsächliche Resultat der Untersuchung lässt sich nun in folgende Regeln betreffs der Scheidung von Kupfer und Zink zusammenfassen:

I. Man bringt die gemischte Metallsalzlösung (Sulfat oder Chlorid) auf eine Concentration von circa 5 *mg* Metall (Kupfer und Zink) in

1 *cc*; die Lösung kann zwar verdünnter, darf aber nicht concentrirter sein. Man setzt $^1/_5$ Vol. Salzsäure (spec. Gew. 1,10) hinzu und fällt mit Schwefelwasserstoff in mässigem Ueberschuss. Der Salzsäurezusatz kann beliebig bis auf wenigstens 1 Vol. erhöht werden; in zinkreichen Mischungen kann man ihn auch auf $^1/_{10}$ bis $^1/_{15}$ Vol. (bei wenigstens eben so viel Zink wie Kupfer) oder auf $^1/_{20}$ bis $^1/_{25}$ Vol. (bei wenigstens viermal so viel Zink als Kupfer) herabsetzen. Das gefällte Schwefelkupfer ist unmittelbar abzufiltriren, zuerst mit verdünnter, schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure (10—20 Vol. verdünntes Schwefelwasserstoffwasser auf 1 Vol. Salzsäure), alsdann mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser (100—120 Vol. Wasser auf 1 Vol. concentrirtes Schwefelwasserstoffwasser) auszuwaschen, oder

II. Man berechnet die Concentration der Lösung wie in Regel I mit dem Vorbehalt, dass bei Mischungen, welche weniger Zink als Kupfer enthalten, die Zinkmenge nichtsdestoweniger gleich der des Kupfers angenommen wird, setzt $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure zu und verfährt im Uebrigen wie vorher. Der Salzsäurezusatz kann wie in Regel I herabgesetzt werden.

Beleg-Analysen.

Die bei den Analysen verwendeten Mischungen wurden aus einer Kupfer- und einer Zinksulfatlösung hergestellt. Die Kupferlösung enthielt in 25 *cc* 0,2395 *g* Cu Θ (0,191 *g* Cu entsprechend), die Zinklösung enthielt in 25 *cc* 0,247 *g* Zn Θ (0,198 *g* Zn entsprechend). Geringere Quantitäten der Lösungen als 25 *cc* wurden abgewogen. — Bei den Analysen No. 1 und No. 3 habe ich absichtlich weniger Salzsäure zugesetzt, als die obigen Regeln vorschreiben, nur um zu zeigen, dass die darin angegebenen Säuremengen nicht allzu dicht an der Grenze des Unzulässigen stehen.

1) 0,396 *g* Zn + 0,191 *g* Cu in 117 *cc* Lösung (Regel I oder II) + 7,8 *cc* ($^1/_{15}$ Vol.) Salzsäure ergaben
- 0,2395 *g* Cu Θ statt 0,2395 *g* Cu Θ
- 0,496 *g* Zn Θ « 0,494 *g* Zn Θ

2) 0,198 *g* Zn + 0,191 *g* Cu in 78 *cc* Lösung (Regel I oder II) + 7,8 *cc* ($^1/_{10}$ Vol.) Salzsäure ergaben
- 0,240 *g* Cu Θ statt 0,2395 *g* Cu Θ
- 0,248 *g* Zn Θ « 0,247 *g* Zn Θ

3) 0,198 *g* Zn + 0,573 *g* Cu in 154 *cc* (Regel I) + 15,4 *cc* (1/10 Vol.) Salzsäure ergaben . . . . . . { 0,7175 *g* CuO statt 0,7185 *g* CuO ; 0,2475 *g* ZnO « 0,247 *g* ZnO }

4) 0,0503 *g* Zn + 0,382 *g* Cu in 153 *cc* (Regel II) + 15,3 *cc* (1/10 Vol.) Salzsäure ergaben . . { 0,4775 *g* CuO statt 0,479 *g* CuO ; 0,063 *g* ZnO « 0,0626 *g* ZnO }

Die quantitative Bestimmung sehr kleiner Silbermengen.

Von

Carl Friedrich Föhr,
Hütteningenieur.

Man kann auf trockenem Wege durch die Tiegelschmelzprobe oder durch die Concentrationsprobe noch verhältnissmässig sicher Silbergehalte bestimmen, die nur Bruchtheile eines tausendstel Procentes ausmachen. Diese beiden längst bekannten Methoden beruhen auf einem Ansammeln des Silbergehaltes im zugesetzten Probirblei und nachherigem Oxydiren der Silber-Bleilegirung. Ausser diesen beiden, bei so geringen Gehalten viel Material und Zeit in Anspruch nehmenden Methoden gibt es noch einen anderen trockenen Weg, das Löthrohrprobiren, das zwar rasch und ziemlich sicher zum Ziele führt, aber grosse Gewandtheit und Uebung erfordert. Eine Combination dieser Methoden nun ist es, die der Verfasser zur Bestimmung minimaler Silbermengen benutzte, und die, wie die weiter unten mitgetheilten Belege zeigen, ganz gute Resultate gibt, ohne erheblich mehr Zeit in Anspruch zu nehmen, als eine gewöhnliche Ansiedeprobe.

Das durch die Ansiedeprobe resultirende Silberkorn wird dabei auf einem Löthrohrmaassstabe gemessen.

Ehe ich nun die Cautelen und Einzelheiten dieser Combinationsmethode eingehender beschreibe, ist es wohl angebracht, eine kurze Schilderung des beim Löthrohrprobiren, wie bei der vorliegenden Methode angewandten Messverfahrens zu geben.

Da man bei der quantitativen Löthrohrprobe auf Silber nur 1 Decigramm (0,1 *g*) = 1 Löthrohrcentner einwägt, so fallen bei einigermaassen geringen Gehalten die Reguli zu klein aus, um gewogen werden zu können. Harkort zuerst*) kam deshalb auf den Gedanken, diese

*) Plattner-Richter, Löthrohrprobirkunst 1878 p. 36.

Körner zu messen und daraus den Procentsatz zu berechnen, da sich die Gewichte von Kugeln eines Metalls wie die Cubikzahlen ihrer Durchmesser verhalten. Zur Ermittelung des letzteren bediente sich nun Harkort und nach ihm Plattner einer schmalen Elfenbeinplatte, auf der zwei convergirende Linien mit einem Maximalabstand von 1 *mm* gezogen waren, die Linien waren bis zum Schnittpunkte circa 15,5 *cm* lang und wurden durch Querstriche in 50 gleiche Theile getheilt. Um die Werthe dieser Theilungsscala zu bestimmen, verfuhr Harkort — da die Reguli keine mathematischen Kugeln sind — empirisch. Er bestimmte durch eine Reihe von Ansiedeproben in der Muffel genau den Silbergehalt eines Erzes, wählte sodann das tadelloseste Silberkorn aus und schob es so weit zwischen die convergirenden Linien seines Maassstabes, bis es auf beiden Seiten eben tangirt wurde. An dieser Stelle wurde rechts der Gehalt in Procenten, auf den Löthrohrprobircentner berechnet, notirt.

Die übrigen Werthe ergaben sich durch Rechnung. Näheres darüber siehe loco citato. Bei Beachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln beim Ablesen erhält man mit dem Maassstabe gute, mit der Muffelprobe vollkommen übereinstimmende Resultate, so dass man im Stande ist, durch die Löthrohrprobe unter Anwendung einer Lupe beim Messen noch einen Gehalt von 0,005 % Silber mit Leichtigkeit zu bestimmen.*)

Oefters aber, z. B. bei der Untersuchung von armen Schliechen, Fluthmehlen, Kiesabbränden u. dgl., handelt es sich um eine bedeutend weiter gehende Genauigkeit. Dieselbe lässt sich unschwer durch Combination beider Methoden erreichen. Das in der Muffel durch die Ansiedeprobe bei einer Einwage von beispielsweise 10 *g* gewonnene Korn wird auf dem Löthrohrmaassstabe gemessen, und der Procentgehalt für die Einwage umgerechnet. Da man nun wie erwähnt mit Hülfe der Lupe noch bequem ein Korn messen kann, das bei der Löthrohrprobe (Einwage 0,1 *g*) einem Gehalt von 0,005 % Silber entspricht, so geht daraus hervor, dass durch die Combinationsmethode eben so leicht ein Gehalt von $\frac{0{,}005}{100} = 0{,}00005$ (bei einer Einwage von 10 *g*) bestimmt werden kann.

Ueberhaupt lässt sich dabei die Genauigkeit so weit treiben, als man will. Combinirt man beispielsweise die Tiegelschmelzprobe mit der

*) Gut getheilte Maassstäbe sind u. A. von C. Osterland, Mechaniker, Freiberg i. S. zu 10 Mark zu beziehen.

Löthrohrmessprobe, so kann dabei noch ein Gehalt von $\frac{0.005}{1000}$ $= 0.000005\%$ (bei einer Einwage von 100 *g*) bestimmt werden.

Ausserdem ist die Combinationsmethode viel genauer als die Löthrohrprobe, schon weil ein etwa beim Messen entstehender Fehler bei einer Einwage von 10 *g* mit hundert, bei einer von 100 *g* mit tausend dividirt wird!

Da eine Genauigkeit von ein hunderttausendstel Procent auch weitgehenden Ansprüchen — wie sie z. B. bei petrographischen Untersuchungen über die Entstehung der Erzgänge gemacht werden müssen — genügt, so kann diese Silberprobe sehr leicht mit Hülfe eines kleinen Muffelofens, wie man sie ja allenthalben in Laboratorien zu Aufschliessungen, Aschenbestimmungen u. dgl. verwendet, ausgeführt werden.

Um beispielsweise Silbergehalte von 0,0002—0,0007 % zu bestimmen, verfuhr der Verfasser folgendermaassen: in einen kleinen Tiegel aus feuerfestem Thon wurden circa 20 *g* eines Gemenges aus gleichen Theilen Mehl und Pottasche gebracht. Darauf die genau eingewogene, zu untersuchende Substanz (10 *g*). Das Ganze wurde sorgfältigst gemengt und mit circa 30 *g* silberfreiem Probirblei bedeckt. Die ganze Beschickung erhielt noch eine Decke von Kochsalz, worauf der so gefüllte Tiegel in die kirschroth glühende Muffel eingetragen wurde und dort circa 3 Stunden bis zur vollkommenen Verflüssigung der Massen unter Steigerung der Temperatur bis zur Hellrothgluth verblieb.

Gewöhnlich wurden nur zwei Tiegel, Probe und Gegenprobe, in die Muffel gebracht und nur bei Gehalten unter 0,0002 % Silber bis zu 4 Tiegel mit je 10 *g* Substanz verwandt, deren Reguli dann zusammen angesotten und verschlackt wurden.

Die aus den Tiegeln erhaltenen Bleireguli sind für gewöhnlich zu gross, um sofort abgetrieben zu werden, man thut gut, sie erst nochmals auf Ansiedescherben zu verschlacken, worauf sie auf bekannte Weise auf Kapellen abgetrieben werden.

Um ein möglichst rundes, gleichmässiges Korn zu erhalten, unterbricht man das Treiben, wenn der Regulus etwa die Grösse eines Mohnkorns hat und treibt ihn auf einer zweiten Kapelle fein. Sobald die Kapelle zu rauchen aufhört, zieht man sie etwas vor und öffnet die Muffelmündung, um durch die langsame Abkühlung das Spratzen des Kornes zu verhindern. Selbst die kleinsten Körner spratzen bei zu rascher Abkühlung.

Das zweite Treiben kann vortheilhafter Weise auch vor dem Löthrohr bewerkstelligt werden, indem hierdurch Silberverluste leichter vermieden werden.

Das fertige Silberkörnchen muss vollkommen blank und weiss sein, es wird vorsichtig, ohne grossen Druck darauf auszuüben, mit Hülfe der Pincette und eines spitzen Messers von der Kapelle entfernt und durch Reiben zwischen Fliesspapier gereinigt.

Bei der Messung muss das Auge zur Vermeidung jeder Parallaxe möglichst senkrecht über das Korn kommen, letzteres kommt auf dieselbe Fläche wie auf der Kapelle zu liegen. Die Messung wird in Pausen mindestens dreimal wiederholt, nachdem das Korn in derselben Ebene gedreht worden ist. Das arithmetische Mittel dividirt durch hundert (bei einer Einwage von 10 *g*) gibt den Silbergehalt.

Es wurden erhalten:

I.

bei der Concentrationsmethode (Einwage : 100 *g*) . .	0,0075	% Ag.
« « Combinationsmethode (« : 5 «) . .	0,0074	% Ag.
« « « « « . .	0,0075	« «
« « « « « . .	0,0076	« «

II.

bei der Concentrationsmethode (Einwage : 100 *g*) . .	0,0064	% Ag.
« « Combinationsmethode (« : 5 «) . .	0,0063	% Ag.
« « « « « . .	0,0064	« «
« « « « « . .	0,0064	« «

III.

durch die Tiegelschmelzmethode (Einwage : 200 *g*) .	0,0008	% Ag.
« « Combinationsmethode (« : 10 «) .	0,00075	% Ag.
« « « « « .	0,00081	« «
« « « « « .	0,00078	« «

IV.

durch die Tiegelschmelzmethode (Einwage : 200 *g*) .	0,0007	% Ag.
« « Combinationsmethode (« : 10 «) .	0,00064	% Ag.
« « « « « .	0,00068	« «
« « « « « .	0,00072	« «

V.

durch die Tiegelschmelzmethode (aus 300 *g*)	0,0002	% Ag.
« « Combinationsmethode (« 10 «)	0,00021	% Ag.
« « « « «	0,00018	« «
« « « « «	0,00016	« «
« « « « «	0,00022	« «

Selbstverständlich hat man sich vor Allem zu überzeugen, ob auch das verwandte Probirblei vollständig silberfrei ist. Man behandelt deshalb 10—20 *g* nach der beschriebenen Methode. Der dabei eventuell gefundene Silbergehalt muss dann bei anderweitigen Bestimmungen in Abrechnung gebracht werden.

Ob sich die Combinationsmethode mit derselben Schärfe auch auf Goldbestimmungen anwenden lässt, müssen Versuche ergeben, jedenfalls hofft der Verfasser durch sie die interessanten, von Prof. F. Sandberger angeregten Untersuchungen über die Entstehung der Erzgänge einigermaassen zu fördern.

Gerade für Silicate (z. B. für ganz arme Dürrerze) bewährt sich nach meinen Erfahrungen dieselbe ganz gut und erfordert nur $4^1/_2$—5 Stunden Zeit zu ihrer Ausführung.

Zur Bestimmung des Nicotins in Tabaken.

Von

Richard Kissling.

Ueber diesen Gegenstand veröffentlichte ich zuerst im letzten Heft des zwanzigsten Jahrganges dieser Zeitschrift p. 514 einen kurzen Artikel, in welchem ich einerseits die Einwürfe zurückwies, die Skalweit gegen meine Methode der Nicotinbestimmung erhoben hatte, andererseits auf die dem Skalweit'schen Verfahren anhaftenden Fehler aufmerksam machte. Seitdem sind mehrere Publicationen Skalweit's erschienen,*) in welchen derselbe von einigen mehr oder minder wesentlichen Verbesserungen seiner Methode Mittheilung macht und zugleich eine Anzahl von analytischen Belegen beifügt, welche die Brauchbarkeit des Verfahrens darthun und meine Einwürfe entkräften sollen. Dann werden aber auch die von mir schon zurückgewiesenen Ausstellungen an meiner Methode auf's neue vorgetragen. Ich habe mir nun die Mühe genommen, sowohl die Skalweit'sche, als auch meine Methode nochmals genau zu prüfen und zu vergleichen, und bin zu dem Schlusse gekommen, dass mein Verfahren berechtigten Anforderungen vollständig Genüge leistet, während Skalweit's Methode durchaus unbrauchbar ist. Die Verhältnisse liegen folgendermaassen.

*) Archiv d. Pharm. XVII 2. p. 113; Chem. Ztg. 6, 119.

Dem von mir angegebenen Verfahren der Nicotinbestimmung in Tabaken sollen nach Skalweit zwei Fehler anhaften. Einmal soll es nicht möglich sein, sämmtliches Nicotin aus dem alkalisirten Tabak durch Behandlung mit Aether auszuziehen, und zweitens soll das Nicotin durch das Uebertreiben im Wasserdampfstrom eine partielle Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak erleiden, in Folge dessen es nöthig sei, das titrirte Destillat auf Ammon zu prüfen. Diese Prüfung, so meint Skalweit weiter, sei leichter in einer kleinen, wie in einer grossen Flüssigkeitsmenge auszuführen, und schon aus diesem Grunde sei daher seine Destillationsmethode (im Wasserstoffstrom) der meinigen (im Wasserdampfstrom) vorzuziehen. Uebrigens behauptet Skalweit, dass nach seinem Verfahren völlig ammonfreie Nicotindestillate erhalten würden, wonach dann jene Prüfung auf Ammon überflüssig wäre. Soweit Skalweit's Einwürfe.

Was ich an Skalweit's Methode auszusetzen habe, bezieht sich auf das Extractionsverfahren. Ich behaupte, dass bei der Behandlung des Tabaks mit schwefelsäurehaltigem Alkohol neben Nicotin auch Ammon in Lösung geht, welch' letzteres aus weiter unten zu erörternden Gründen nicht gesondert bestimmt werden kann.

Bevor ich nun zur Mittheilung und Besprechung meiner vergleichenden Versuche übergehe, will ich die Einwürfe, welche Skalweit gegen meine Methode erhebt, näher beleuchten. Es wird sich dann zeigen, dass dieselben ganz unklaren Anschauungen entspringen und bei richtiger Schlussfolgerung in Nichts zerfallen. Skalweit behauptet zunächst, es sei nicht möglich, den alkalisirten Tabak durch Extraction mit siedendem Aether völlig von Nicotin zu befreien. Man müsste hiernach annehmen, dass ein Theil des Nicotins in einer durch Alkali nicht zersetzbaren und in Aether unlöslichen Verbindung im Tabak vorhanden wäre. Dies ist aber nicht der Fall. Sämmtliches Nicotin ist an organische Säuren (vorwiegend Aepfel- und Citronensäure) gebunden, wird also durch Alkalien isolirt und kann mithin durch Aether ausgezogen werden, vorausgesetzt allerdings, dass der Tabak nicht zu wasserhaltig ist und der Einwirkung des Aethers in der richtigen Weise ausgesetzt wird. Vor allem ist natürlich auch erforderlich, dass die Imprägnirung des Tabaks mit der alkoholischen Natronlösung eine vollständige sei, da, wie ich früher nachgewiesen habe,*) ein grosser Theil

*) Diese Zeitschrift **21**, 87.

der im Tabak enthaltenen Nicotinsalze in Aether unlöslich ist. Der zweite Einwurf Skalweit's, dass bei der Destillation im Wasserdampfstrome eine partielle Zersetzung des Nicotins unter Bildung von Ammoniak stattfinde, und dass die Bestimmung des letzteren im titrirten Destillat deshalb durchaus erforderlich sei, ist ebenfalls leicht zu widerlegen. Die Ammon-Bestimmung im Destillate kann nämlich nur dann irgend welchen Sinn haben, wenn bei der Zersetzung des Nicotins genau zwei Molecüle Ammon abgespalten werden. In den andern beiden möglichen Fällen, dass also die Zersetzung entweder ganz unregelmässig oder aber unter Abspaltung einer Ammongruppe erfolgt, ist jene Bestimmung völlig zwecklos, denn im ersteren Falle kann man mit den erhaltenen Zahlen nichts anfangen, und im letzteren ist ein etwaiger Ammongehalt des zu titrirenden Destillates durchaus irrelevant, da ein Molecül Ammoniak der Schwefelsäure gegenüber dasselbe Sättigungsvermögen besitzt wie ein Molecül Nicotin. Ich werde im Verlaufe meiner Versuche zeigen, dass allerdings eine partielle Zersetzung des Nicotins bei der Destillation stattfindet und zwar sowohl nach meiner wie nach Skalweit's Methode, dass aber die Titration des Destillates trotzdem richtige Resultate liefert, da eben eine Ammongruppe abgespalten wird. Ich will übrigens nicht unterlassen, bei dieser Gelegenheit die früher*) von mir gemachte und durch einige Versuche gestützte Annahme, dass bei der Destillation des Nicotins eine zu grosse Concentration der alkalihaltigen Flüssigkeit störend wirke, als nicht zutreffend zu bezeichnen. Bei den diesbezüglichen Versuchen muss ein geringes Ueberspritzen von Natron stattgefunden haben.

Ich habe bei meinen vergleichenden Versuchen folgendes Verfahren eingeschlagen. Zur Ermittelung des Ammongehaltes der titrirten Destillate wurden dieselben**) mit Platinchlorid sehr vorsichtig, zuletzt bei ganz gelinder Wärme eingedampft, der rückbleibende Krystallbrei zerrieben, auf Asbestfilterchen gebracht und mit Aetheralkohol gewaschen. Die so erhaltenen Doppelsalze wurden zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mittelst eines kräftigen Luftstromes, dann bei 100° getrocknet, hierauf gewogen und schliesslich zur Bestimmung des Platingehaltes geglüht.

*) Diese Zeitschrift **21**, 79.

**) In den meisten Fällen wurde die eine Hälfte des Destillates zur Titration und die andere zur Darstellung des Platindoppelsalzes verwandt. War eine solche Theilung nicht rathsam, so wurde natürlich vor der Fällung mit Platinchlorid die Schwefelsäure aus der Flüssigkeit entfernt.

Aus den erhaltenen Zahlen liess sich dann der Gehalt des Nicotins an Ammon berechnen.

A. Vorversuche.

Es erschien geboten, zunächst eine Anzahl von Vorversuchen mit reinem Nicotin anzustellen, um die Zuverlässigkeit der Untersuchungsmethode zu prüfen. Die hierbei angewandten Nicotinmengen wurden stets maassanalytisch festgestellt (die zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelsäure sind in Klammern beigefügt), da das Abwägen derselben wegen der ausserordentlichen Hygroskopicität des Nicotins nicht räthlich erschien. Die zum Titriren verwandte Schwefelsäure enthielt im Liter 14,00 *g* SO_3; 1 *cc* derselben sättigte mithin 0,0567 *g* Nicotin.

I. Ueberführung gewogener Mengen Nicotins in das Platindoppelsalz: Der Platingehalt des Nicotindoppelsalzes beträgt 34,36 %

a) 0,2523 *g* Nicotin (4,45 *cc* SO_3) lieferten 0,8850 *g* Doppelsalz mit 34,38 % Pt = 0,2496 *g* Nicotin = 98,93 % ;

b) 0,1361 *g* Nicotin (2,40 *cc* SO_3) lieferten 0,4730 *g* Doppelsalz mit 34,42 % Pt = 0,1334 *g* Nicotin = 98,02 % ;

c) 0,3005 *g* Nicotin (5,30 *cc* SO_3) lieferten 1,0510 *g* Doppelsalz mit 34,22 % Pt = 0,2964 *g* Nicotin = 98,63 %.

Es ergibt sich hieraus, dass man das Nicotin durch Ueberführen in die Platinchlorid-Verbindung mit hinreichender Genauigkeit bestimmen kann.

II. Destillation des Nicotins nach Skalweit's und nach meiner Methode:

S. *)

a) Angewandt: 0,2523 *g* Nicotin (4,45 *cc* SO_3)
Destillat 1. erforderte 4,30 *cc* SO_3
» 2. » 0,10 » »
» 3. » 0,00 » »
Summa = 4,40 *cc* SO_3 = 0,2495 *g* Nicotin.

b) Angewandt: 0,2523 *g* Nicotin (4,45 *cc* SO_3)
Destillat 1. erforderte 4,35 *cc* SO_3
» 2. » 0,10 » »
» 3. » 0,00 » »
Summa = 4,45 *cc* SO_3 = 0,2523 *g* Nicotin.

*) Der Kürze halber bezeichne ich die beiden Methoden mit den beiden Buchstaben S (Skalweit) und K (Kissling).

c) Angewandt: 0,2523 *g* Nicotin (4,45 *cc* SO_3)

Destillat	1.	erforderte	4,35 *cc* SO_3
»	2.	»	0,10 » »
»	3.	»	0,00 » »

Summa = 4,45 *cc* SO_3 = 0,2523 *g* Nicotin.

K.

a) Angewandt: 0,5528 *g* Nicotin (9,75 *cc* SO_3)

Destillat	1.	erforderte	8,60 *cc* SO_3
»	2.	»	1,00 » »
»	3.	»	0,05 » »

Summa = 9,65 *cc* SO_3 = 0,5472 *g* Nicotin.

b) Angewandt: 0,3657 *g* Nicotin (6,45 *cc* SO_3)

Destillat	1.	erforderte	5,90 *cc* SO_3
»	2.	»	0,55 » »
»	3.	»	0,00 » »

Summa = 6,45 *cc* SO_3 = 0,3657 *g* Nicotin.

c) Angewandt: 0,2523 *g* Nicotin (4,45 *cc* SO_3)

Destillat	1.	erforderte	4,28 *cc* SO_3
»	2.	»	0,15 » »
»	3.	»	0,00 » »

Summa = 4,43 *cc* SO_3 = 0,2512 *g* Nicotin.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass das Nicotin bei der Destillation, mag dieselbe nun nach Skalweit's, oder nach meiner Methode ausgeführt werden, keine Zersetzung, oder nur eine solche erleidet, welche das Resultat der Titration nicht beeinflusst.

III. Darstellung der Platindoppelsalze aus den Nicotindestillaten:

Die Hälfte der bei den vorigen Versuchen sub c) erhaltenen ersten Destillate wurde zur Darstellung der Platindoppelsalze verwandt:

S.

Destillat 1. = 4,35 *cc* SO_3 = 0,2466 *g* Nicotin.
Mithin angewandt: 0,1233 *g* Nicotin.
Erhalten: 0,4105 *g* Doppelsalz mit 35,93 % Pt.
Berechnet*): 0,42928 *g* Nicotindoppelsalz mit 34,36 % Pt
= 0,12106 *g* Nicotin = 98,18 %.
Ammondoppelsalz = 0,14925 *g*.

*) Siehe die Anmerkung S. 204.

K.

Destillat 1. = 4,28 *cc* SO_3 = 0,24268 *g* Nicotin.
Mithin angewandt: 0,12134 *g* Nicotin.
Erhalten: 0,4173 *g* Doppelsalz mit 34,69 % Pt.
Berechnet*): 0,42136 *g* Nicotindoppelsalz mit 34,36 % Pt
= 0,11882 *g* Nicotin = 97,92 %.
Ammondoppelsalz = 0,13908 *g*.

Es ergibt sich aus diesen beiden Versuchen, dass bei der Destillation des Nicotins sowohl nach Skalweit's, als auch nach meiner Methode eine geringe Zersetzung desselben unter Abspaltung von Ammon stattfindet, dass aber die Richtigkeit der maassanalytisch gefundenen Zahlen dadurch nicht beeinträchtigt wird, woraus eben zu schliessen ist, dass das Ammon sich in äquivalenter Menge abspaltet.

IV. Destillation des Nicotins mit concentrirter Kalilauge:

Es erschien nun wünschenswerth festzustellen, ob die beobachtete Abspaltung von Ammoniak der Einwirkung des Alkalis zuzuschreiben sei, oder durch die Destillation des Nicotins bei Gegenwart von Wasserdampf hervorgerufen werde. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Versuche angestellt:

a) 0,3289 *g* Nicotin (5,80 *cc* SO_3) wurden mit 5 *cc* concentrirter Kalilauge (1 + 1) bei vorgelegter Schwefelsäure destillirt, so lange als noch etwas überging.

Vorgelegt waren . . . . 25 *cc* SO_3 = 1,4175 *g* Nicotin.
Beim Zurücktitriren wurden verbraucht 39,2 *cc* Baryt = 1,0894 « «
Mithin wieder erhalten . . 0,3281 *g* Nicotin.

welches 1,0557 *g* Platindoppelsalz mit 0,3950 *g* Pt = 37,42 % ergab. Es berechnen sich hieraus 1,1496 *g* Nicotinplatinsalz = 0,3242 *g* Nicotin.

*) Die Berechnung wurde nach der allgemeinen Formel für derartige indirecte Analysen $x = \left[\left(\frac{a}{b}\right) - c\right] n$ ausgeführt, in welcher x das Ammondoppelsalz, a das gefundene Platin, b den Platingehalt des Nicotindoppelsalzes in Procenten, c das gefundene Gemenge der Doppelsalze und n den Quotienten aus dem Aequivalentgewicht des Ammondoppelsalzes durch die Differenz zwischen dem Aequivalentgewicht des Nicotindoppelsalzes und demjenigen des Ammondoppelsalzes bezeichnet. $\left(\frac{a}{b}\right)$ gibt selbstverständlich unmittelbar die Menge des gesammten Nicotindoppelsalzes.

Die 1,0557 *g* Platindoppelsalz enthalten 0,3264 *g* Ammonplatinsalz, welche 0,41997 *g* Nicotinplatinsalz = 0,11843 *g* Nicotin entsprechen. Es waren mithin 36,5 % des Nicotins unter Abspaltung von Ammon zersetzt worden.

b) 0,3742 *g* Nicotin (6,60 *cc* SO_3) wurden auf dieselbe Weise destillirt wie sub a). Das Destillat wurde zur Hälfte titrirt und zur Hälfte mit Platinchlorid eingedampft (nach Abscheidung der Schwefelsäure).

Die Titration ergab folgendes Resultat:

Vorgelegt . . . . 5 *cc* SO_3 = 0,2835 *g* Nicotin.
Zurücktitrirt mit 3,55 *cc* Baryt = 0,0987 « «

Mithin wieder erhalten . 0,1848 *g* Nicotin.

Die Darstellung des Platindoppelsalzes lieferte 0,5970 *g* mit 0,2245 *g* Pt = 37,60 %. Es berechnen sich hieraus 0,66836 *g* Nicotinplatinsalz = 0,1885 Nicotin. Die Menge des im Platindoppelsalzgemisch enthaltenen Ammondoppelsalzes berechnet sich zu 0,24867 *g*. Dieser Menge entsprechen 0,3200 *g* Nicotinplatinsalz = 0,09023 *g* Nicotin. Mithin waren 47,9 % vom Gesammtnicotin zersetzt worden.

c) 0,2013 *g* Nicotin (3,55 *cc* SO_3) wurden mit circa 30 *cc* concentrirter Kalilauge im Dampfstrom destillirt, und zwar wurde das Zuströmen des Dampfes so regulirt, dass die Concentration der Kalilauge stets annähernd dieselbe blieb. Die ersten 100 *cc* des Destillates lieferten 0,6753 *g* Doppelsalze mit 0,2425 *g* Pt = 35,91 %. Es berechnen sich hieraus 0,7058 *g* Nicotinplatinsalz = 0,1990 *g* Nicotin. Die Menge des berechneten Ammonplatinsalzes beträgt 0,10605 *g*, welche 0,13646 *g* Nicotinplatinsalz = 0,03848 *g* Nicotin entsprechen. Die Menge des zersetzten Nicotins beträgt mithin 19,3 %.

d) 0,6520 *g* Nicotin (11,50 *cc* SO_3) wurden in 100 *cc* Wasser gelöst und die eine Hälfte dieser Lösung mit, die andere ohne Zusatz von Kalihydrat im Wasserdampfstrome destillirt. Das Zuströmen des Dampfes wurde so regulirt, dass der Destillationsrückstand nur noch etwa 10 *cc* betrug, nachdem 100 *cc* Destillat erhalten waren. Das Destillat wurde zur Hälfte titrirt und zur Hälfte zur Darstellung des Platindoppelsalzes verwandt. Die hierbei erhaltenen Resultate sind in der folgenden kleinen Tabelle verzeichnet.

	50 *cc* des Destillates erforderten *cc* SO_3	50 *cc* des Destillates lieferten Platindoppelsalz *g*	Platingehalt des Doppelsalzes in Proc.	Berechnetes Nicotinplatinsalz *g*	Entspricht Nicotin *g*	2,9 *cc* SO_3 entsprechen Nicotin *g*	Angewandtes Nicotin *g*
Mit Zusatz von Kalihydrat	2,90	0,5440 mit 0,1940 *g* Pt	35,66	0,5646	0,1592	0,1644	0,1630
Ohne Zusatz von Kalihydrat	2,90	0,5750 mit 0,1977 *g* Pt	34,38	0,5750	0,1622	0,1644	0,1630

Nach diesen Versuchen ist es also nicht die Destillation im Wasserdampfstrom, sondern das Alkali, welches zersetzend auf das Nicotin einwirkt. Dass hierbei Ammon abgespalten wird, wie ich es der Einfachheit halber angenommen habe, ist durch die vorstehenden Versuche zwar höchst wahrscheinlich gemacht, aber nicht mit Sicherheit bewiesen. Zwei Versuche, das abgespaltene Ammoniak dadurch nachzuweisen, dass das Nicotin längere Zeit mit geschmolzenem Aetzkali am Steigrohr erhitzt und gleichzeitig das obere Ende des Steigrohrs mit einem titrirte Schwefelsäure enthaltenden Horsford'schen Apparate verbunden wurde, ergaben negative Resultate. Auch nachdem zum Schluss, d. h. nach völligem Erkalten des Kölbchens, längere Zeit Luft durch den Apparat gesogen war, hatte sich der Titer der Schwefelsäure nicht verändert.

B. Hauptversuche.

Bei der vergleichenden Untersuchung von Skalweit's und meiner Methode bin ich folgendermaassen verfahren. In vier sehr verschiedenartigen Tabaken wurden Nicotinbestimmungen nach beiden Methoden ausgeführt, und hierauf die ersten Destillate, welche also sämmtliches etwa aus dem Tabak stammende Ammon enthalten mussten, mit Platinchlorid versetzt. In dem isolirten, gewogenen Doppelsalz wurde dann der Platingehalt bestimmt. Aus der Vergleichung dieser Zahlen mit den Ergebnissen der Titration liess sich dann berechnen, ob das im Platindoppelsalz enthaltene Ammon nur durch die partielle Zersetzung des Nicotins bei der Destillation mit Alkali gebildet sei, oder theilweise aus dem Tabak stamme.

In der folgenden Tabelle I sind die Resultate der Nicotinbestimmungen mitgetheilt.

Tabelle I.

Angewandt:			Gefunden:		
Tabaksorte	Methode	Tabakmenge in g	Beim Titriren verbrauchte Säuremengen in cc	Nicotin in g	Nicotin in Procenten des Tabaks
I. Brasil . .	Skalweit	20,25	6,75	0,3827	1,89
	Kissling	20,00	5,10	0,2892	1,45
	Kissling	25,00	6,30	0,3572	1,43
II. Kentucky .	Skalweit	20,25	22,75	1,2899	6,37
	Kissling	20,00	18,90	1,0722	5,36
	Kissling	20,00	18,85	1,0693	5,35
III. Virginia .	Skalweit	20,00	14,20	0,8062	4,03
	Kissling	20,00	13,15	0,7456	3,73
IV. Domingo .	Skalweit	20,00	2,90	0,1644	0,82
	Skalweit	20,00	3,00	0,1701	0,85
	Skalweit	30,00	4,25	0,2410	0,80
	Kissling	20,00	1,56	0,0884	0,44

Die nach Skalweit's Methode ausgeführten Nicotinbestimmungen sind also sämmtlich beträchtlich höher ausgefallen, als diejenigen, bei welchen mein Verfahren zur Anwendung kam.

In Tabelle II sind die Resultate zusammengestellt, welche bei der Darstellung der Platindoppelsalze aus den ersten Destillaten erhalten wurden; beigefügt sind die Zahlen, welche die Umrechnung auf Nicotinplatinsalz ergibt.

Tabelle II.

Tabaksorte	Methode	Angewandt: Der zur Darstellung des Platindoppelsalzes verwandte Theil des ersten Destillates erforderte zur Sättigung cc SO_3	enthielt demnach Nicotin in g	Gefunden: Platindoppelsalz in g	Platingehalt in Procenten	Berechnet: Nicotinplatinsalz mit 34,36% Pt g	daraus berechnet sich Nicotin in g	Nicotin mehr oder weniger (—) gefunden bei der Titration als aus dem Doppelsalz berechnet
I.	S.	1,20	0,06804	0,1988	36,73	0,21252	0,05383	0,01421
	K.	2,20	0,12473	0,4320	35,59	0,44750	0,12620	— 0,00147
		1,40	0,07938	0,2667	36,23	0,28134	0,07934	0,00004
II.	S.	3,90	0,22113	0,6908	35,20	0,70769	0,19957	0,02156
	K.	3,80	0,21546	0,7427	35,14	0,75960	0,21421	0,00125
III.	S.	2,48	0,14060	0,4455	35,97	0,46638	0,13152	0,00908
	K.	5,60	0,31752	1,0915	35,08	1,11440	0,31426	0,00326
IV.	S.	0,80	0,04536	0,0900	40,60	0,10605	0,02991	0,01545
		1,60	0,09072	0,1880	39,10	0,21400	0,06035	0,03037
		2,24	0,12701	0,2791	39,66	0,32217	0,09085	0,03616
	K.	0,65	0,03685	0,1209	35,74	0,12580	0,03548	0,00137

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass bei den nach meiner Methode ausgeführten Nicotinbestimmungen die ersten Destillate ammonfrei sind, denn zwischen den Resultaten der Titration und denjenigen der Platinsalz-Darstellung findet in allen Fällen befriedigende Uebereinstimmung statt. Dagegen hat die Titration der ersten Destillate, welche bei der Anwendung des Skalweit'schen Verfahrens erhalten wurden, gegenüber den Resultaten der Platinsalz-Darstellung viel zu hohe Werthe ergeben, was auf einen Ammongehalt der Tabaksauszüge schliessen lässt.

Ich habe nun, unter Zugrundelegung der Resultate der nach meiner Methode ausgeführten Nicotinbestimmungen, sowie ausgehend von der jedenfalls zutreffenden Annahme, dass sämmtliches aus dem Tabak stammende Ammon in den ersten Destillaten enthalten sei, diese Am-

monmenge berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnung enthält Tabelle III.

Tabelle III.

[Tabaksorte]	Die in dem zur Darstellung der Platindoppelsalze verwandten Theile des ersten Destillates enthaltene berechnete Nicotinmenge			Das aus dem Tabak stammende Ammon			Die durch indirecte Analyse gefundene Gesammtmenge des Ammonplatindoppelsalzes beträgt in g	Die durch Zersetzung bei der Destillation gebildete Ammonmenge entspricht		Die hiernach berechnete Menge des im ersten Destillate enthaltenen Nicotinplatinsalzes	
	beträgt in g	entspricht Doppelsalz in g	sättigt cc SO_3	sättigt mithin cc SO_3	beträgt in g	entspricht Ammondoppelsalz in g		Ammonplatinsalz g	Nicotinplatinsalz g	beträgt in g	entspricht Nicotin in g
I.	0,04941	0,1752	0,87	0,33	0,00197	0,02576	0,04770	0,02194	0,02823	0,17933	0,05057
I.	0,18065	0,64060	3,19	0,71	0,00426	0,05573	0,05874	0,00299	0,00385	0,63592	0,17933
I.	0,12843	0,45540	2,27	0,21	0,00125	0,01639	0,07260	0,05621	0,07233	0,44280	0,12487
	0,01503	0,05329	0,27	0,53	0,00319	0,04176	0,05598	0,01422	0,01830	0,05654	0,01594
V.	0,03798	0,13468	0,67	0,93	0,00555	0,07261	0,09058	0,01797	0,02312	0,13851	0,03906
	0,05500	0,19504	0,97	1,28	0,00762	0,09968	0,14972	0,05004	0,06439	0,24382	0,06876

Die aus den vorstehenden Berechnungen sich ergebenden Zahlen für den Nicotingehalt der Tabake, sowie für die Ammonmengen, welche durch das Skalweit'sche Extractionsverfahren in Lösung gebracht wurden, sind — procentisch auf den Tabak berechnet — in Tabelle IV mit den nach meiner Methode der Nicotinbestimmung gefundenen Procentzahlen zusammengestellt. Ausserdem ist noch angegeben, wieviel Procente des Nicotins bei der Destillation unter Abspaltung von Ammon (?) zersetzt wurden.

Tabelle IV.

Tabaksorte	Methode	Nicotingehalt des Tabaks in Procenten.	Aus dem Tabak stammende Ammonmenge in Procenten des Tabaks	Bei der Destillation zersetzte Nicotinmenge in Procenten des destillirten Nicotins
I.	S.	1,45	0,052	15,74
	K.	1,45	—	15,51
		1,43	—	22,98
II.	S.	5,33	0,123	0,61
	K.	5,36	—	9,96
		5,35	—	—
III.	S.	3,64	0,036	16,34
	K.	3,73	—	9,20
IV.	S.	0,45	0,058	32,38
		0,45	0,052	16,69
		0,51	0,048	26,41
	K.	0,44	—	17,28

Es kann natürlich nicht davon die Rede sein, dass die in der vorstehenden Tabelle mitgetheilten, durch Rechnung gefundenen Zahlen die thatsächlichen Verhältnisse exact zum Ausdruck bringen. So werden z. B. die Ammonmengen, welche bei dem Skalweit'schen Extractionsverfahren in Lösung gegangen sind, und dementsprechend auch die ja hiernach berechneten Nicotinmengen, welche bei der Destillation zersetzt wurden, bei den mit den Tabaksorten II und III angestellten Versuchen kaum ganz richtig sein. Immerhin lässt sich doch aus den Gesammtresultaten der obigen Versuche mit hinreichender Sicherheit der Schluss ziehen, dass bei der Skalweit'schen Methode der Nicotinbestimmung neben Nicotin auch Ammon aus dem Tabak ausgezogen wird, und dass diese Ammonmenge nicht bestimmt werden kann.

Ist somit der Beweis für den ersten Theil meiner obigen Behauptung, die Unbrauchbarkeit der Skalweit'schen Methode betreffend, vollständig erbracht, so bleibt mir nur noch übrig, darauf hinzuweisen, dass die Resultate der nach meinem Verfahren ausgeführten Nicotinbestimmungen die Zuverlässigkeit desselben genügend darthun.

Ich habe übrigens zwei Versuche angestellt, deren Ergebnisse den directen Nachweis liefern, dass die nach meiner Methode hergestellten

Tabaksauszüge nach dem Abdestilliren des Aethers keine Spur von Ammon mehr enthalten. Bei den Tabaksorten I und II wurden nämlich die vom Aether befreiten Extracte wieder mit alkoholhaltigem Aether gelöst und ein Theil der Lösung mit ätherischer Salzsäure angesäuert und dann mit ätherischer Platinchloridlösung gefällt. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle V.

Tabaksorte	Der zur Fällung verwandte Theil des Tabaksauszuges entspricht Tabak *g*	An Platindoppelsalz wurden erhalten *g*	Platingehalt in Proc.	Entspricht Nicotin *g*	Nicotin procentisch auf Tabak berechnet	Nicotin nach meiner Bestimmungsmethode gefunden %
I.	12,5	0,63535 mit 0,2164 Pt	34,06	0,17917	1,43	1,44
II.	10,0	0,95264 mit 0,3270 Pt	34,33	0,26864	5,37	5,36

Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass sich mir bei der fortgesetzten Prüfung meiner Methode einige geringfügige Aenderungen in der Ausführung als praktisch erwiesen haben. Einmal ist es rathsam, den mit der alkoholischen Natronlösung imprägnirten Tabak während mehrerer Stunden sich selbst zu überlassen, damit die Isolirung des Nicotins eine vollständige sei. Dann wird man die Destillation im Wasserdampfstrom zweckmässig so betreiben, dass nach dem Uebergehen der ersten 100 *cc* nur noch 10—15 *cc* Flüssigkeit im Destillationskolben vorhanden sind. Man erhält auf diese Weise fast sämmtliches Nicotin gleich im ersten Destillat. Endlich ist es vortheilhafter, einen langhalsigen Destillationskolben anzuwenden und denselben etwas schräg zu stellen. Einem etwaigen Ueberspritzen der Flüssigkeit wird so am sichersten vorgebeugt, und die von mir angegebene Vorsichtsmaassregel (vergl. diese Zeitschrift **21**, 76) dadurch überflüssig gemacht.

Zum Schluss möchte ich noch einige Bemerkungen zu der letzten Publication Skalweit's*) über den vorliegenden Gegenstand machen.

Skalweit theilt daselbst (p. 117) die Resultate einer nach seiner Methode ausgeführten Nicotinbestimmung in einem Tabak mit. Bei der

*) Arch. d. Pharm. **17**, 2.

Prüfung des titrirten Destillates auf Ammon (durch Behandlung des nach dem Eindampfen verbleibenden Salzrückstandes mit Alkohol) liess sich das letztere in geringer Menge nachweisen. Skalweit hat nun berechnet, welchen Einfluss die Berücksichtigung dieser minimalen Ammonmenge auf das Resultat ausübt, je nachdem man annimmt, dass dieselbe aus dem Tabak stamme, oder durch Zersetzung eines kleinen Antheiles des Nicotins gebildet sei. Dabei ist er jedoch in den oben schon von mir besprochenen Irrthum verfallen, dass er im letzteren Falle das gefundene Ammon auf Nicotin umrechnen zu müssen glaubt, während ein Molecül Nicotin der Schwefelsäure gegenüber genau das gleiche Sättigungsvermögen besitzt, wie ein Molecül Ammon, so dass also von der unter Abspaltung eines Molecüls Ammon erfolgenden Zersetzung des Nicotins das maassanalytisch erhaltene Resultat nicht beeinflusst wird.

Ferner hat Skalweit versucht, »einen Anhalt darüber zu gewinnen, wie das aus dem Tabak gewonnene Extract zusammengesetzt sei, und ob es wahrscheinlich sei, dass durch die Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol .... Ammonsulfat aus dem Tabak ausgezogen werde.« Bei Besprechung dieses Versuchs entwickelt Skalweit verschiedene eigenthümliche Ansichten. Zunächst findet er es »im höchsten Grade auffallend«, dass bei der directen Titration des mit schwefelsäurehaltigem Alkohol hergestellten Tabaksauszuges eine der angewandten Schwefelsäuremenge fast genau entsprechende Quantität Natron verbraucht wurde. Mir scheint dies Resultat nahezu selbstverständlich zu sein. Noch mehr wundert sich dann Skalweit darüber, dass dieser Tabaksauszug nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure enthielt. Auch dieses Verhalten lässt sich leicht erklären. Bei dem von Skalweit eingehaltenen Mengenverhältniss (10 *cc* Normal-Schwefelsäure auf 20,25 *g* Tabak) ist auch in kalkarmen Tabaken weit mehr Kalk vorhanden, als die Schwefelsäure zu binden vermag. Da nun Calciumsulfat in Alkohol unlöslich ist, so kann in dem alkoholischen Tabaksauszuge nicht wohl Schwefelsäure nachgewiesen werden. Weiter bemerkt Skalweit: ».... es wird daher weder Nicotinsulfat in erheblicher Menge, geschweige denn Ammonsulfat bei einer derartigen Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol aus einem Tabak extrahirt. Die Schwefelsäure spielt vielmehr nur eine secundäre Rolle bei dem Process, sie zersetzt die Nicotinverbindungen im Tabak und während der letztere (?) vom Alkohol aufgenommen wird, geht gleichzeitig eine

starke organische Säure in das Extract über. Die Isolirung dieser Säure ist mir bislang nicht gelungen, ... es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieselbe auf den Geschmack und das Aroma des Tabaks von entscheidendem Einfluss ist.«

Diese Ausführungen verrathen eine völlige Verkennung der hier in Betracht kommenden Verhältnisse. Die »starke organische Säure«, welche Skalweit nicht zu isoliren vermochte, und welche nach seiner Ansicht auf den Geschmack und das Aroma des Tabaks von entscheidendem Einfluss ist, kann nur ein Gemisch von Aepfelsäure und Citronensäure gewesen sein, welche bekanntlich in grossen Mengen im Tabak enthalten sind. Und wenn Skalweit aus der Abwesenheit der Schwefelsäure folgert, dass in das alkoholische Tabaksextract kein Ammon übergehe — denn nur auf dieses kommt es doch an —, so muss ein solcher Schluss zum mindesten sehr kühn genannt werden, da weder das äpfelsaure, noch das citronensaure Ammon völlig unlöslich in Alkohol ist.

Was schliesslich die Bemerkung Skalweit's betrifft, dass die Frage, ob bei der Behandlung mit Kalilauge und Aether noch Nicotin im Tabak bleibe, nicht unbedingt bejaht werden dürfe, so glaube ich durch die vorstehend mitgetheilten Versuche mit genügender Sicherheit nachgewiesen zu haben, dass dieselbe unbedingt verneint werden kann, und dass die Differenzen in den Resultaten der nach Skalweit's und nach meiner Methode ausgeführten Nicotinbestimmungen darauf zurückzuführen sind, dass bei Skalweit's Verfahren Ammoniak in den Tabaksauszug übergeht.

Erwiderung.

Es sei mir gestattet, bei dieser Gelegenheit einige Worte auf die »Bemerkungen« zu erwidern, welche Herr Professor Dragendorff zu meiner Abhandlung über »die Bestimmung des Nicotins im Tabak« gemacht hat.*) Ich bedaure lebhaft, mich bei der Bezeichnung der von mir irrthümlicherweise Herrn Professor Dragendorff zugeschriebenen Methode der Nicotinbestimmung nicht correcter ausgedrückt zu haben. Ich durfte nur von einer von Dragendorff empfohlenen Methode sprechen, empfohlen nämlich insofern, als dieselbe von den in Dragendorff's Leitfaden mitgetheilten vier Methoden die einzige ist, an welcher der Verfasser nichts auszusetzen hat. Verursacht wurde die

*) Diese Zeitschrift **21**, 383.

unliebsame Verwechselung dadurch, dass ich bei dem Niederschreiben meiner Abhandlung Dragendorff's Leitfaden nicht mehr einsehen konnte und in dem früher gemachten Excerpt den Namen Zinoffsky's nicht beigefügt hatte.

Gegen einige weitere Vorwürfe, welche Herr Professor Dragendorff im Verlaufe seiner »Bemerkungen« gegen mich erhebt, möchte ich übrigens Verwahrung einlegen. Zunächst constatire ich, dass ich Wittstein's Methode eben nicht nach der Originalpublication citirt habe, sondern nach Dragendorff's Leitfaden, wie auch angegeben ist; ich habe nur beigefügt, wo die Originalpublication veröffentlicht ist. Ferner muss ich gegen den Ausdruck »verschweigen«, dessen sich Herr Professor Dragendorff mehrmals in demonstrativer Weise bedient, protestiren, da man nach dem heutigen Sprachgebrauche mit dem Wort »verschweigen« den Begriff der Absichtlichkeit verbindet, es also gleichbedeutend mit »verheimlichen« gebraucht. Ich habe aber nur verschwiegen, was ich nicht wusste oder nicht wissen konnte. Letzteres bezieht sich auf die Aeusserung Professor Dragendorff's, er habe in der Vorrede zu seiner »Werthbestimmung« betont, dass namentlich einfache, nicht viel Zeit in Anspruch nehmende Methoden in seinem Leitfaden berücksichtigt werden sollten, und nur im Hinblick hierauf habe er Mayer's nur approximatives Verfahren aufgenommen. Dies sei von mir verschwiegen worden. Es findet sich in der Vorrede allerdings ein Passus, welchen man in dem angegebenen Sinne deuten kann, obschon man denselben auch anders auslegen kann; aber wenn Herr Professor Dragendorff nicht nur Schlösing's und Kosutány's, sondern auch Wittstein's so sehr umständliche Methode mittheilt, wenn er diese Methoden nicht etwa wegen ihrer Complicirtheit, sondern wegen ihrer Ungenauigkeit unbrauchbar findet, wenn er endlich an Kosutány's Verfahren nichts auszusetzen hat, als dass beim Abdunsten des Ammoniaks vielleicht »Spuren« Nicotins verloren gehen könnten, so hat Herr Professor Dragendorff meines Erachtens nicht das Recht, mir den obigen Vorwurf zu machen.

Vergleichende Zuckerbestimmungen nach der Fehling'schen, Sachsse'schen und polarimetrischen Methode.

Von

Dr. B. Haas.

Die folgenden Untersuchungen wurden zu dem Zwecke vorgenommen, um zu erfahren, ob die Sachsse'sche Methode der Zuckerbestimmung im gewöhnlichen, unreinen Stärkezucker mit der Fehling'schen Methode übereinstimmende Resultate liefert, und ob sie zur Zuckerbestimmung im Weine anwendbar ist. Obwohl bereits durch Neubauer nachgewiesen wurde, dass die polarimetrische Methode zur Bestimmung des Zuckers im gewöhnlichen Traubenzucker unbrauchbar ist, so wurde sie hier doch in den Bereich der Versuche gezogen, um zu sehen, wie gross die Differenzen sind, welche hierbei erhalten werden können. Ich muss noch bemerken, dass diese Untersuchungen schon vor mehreren Jahren ausgeführt wurden, und dass deren Publication nur wegen Ueberhäufung mit anderen Arbeiten bisher unterblieb.

Es sollen nun zunächst die angewandten Lösungen und Methoden in aller Kürze beschrieben werden.

a) Die Fehling'sche Lösung wurde auf folgende Weise bereitet: 34,639 *g* reinen und trockenen Kupfervitriols wurden in Wasser zu 1 *l* gelöst; ferner wurden 173 *g* Seignettesalz in Wasser gelöst, mit 480 *cc* reiner Natronlauge vom specifischen Gewichte 1,14 vermengt, und die Mischung mit Wasser auf 1 *l* gebracht. Zur Zuckerbestimmung wurden von jeder Lösung 10 *cc* genommen und 30 *cc* Wasser hinzugefügt, was also einer Verdünnung von 10 *cc* ursprünglicher Fehling'scher Lösung (d. h. jener, welche alle Bestandtheile in einem Liter enthält) mit 40 *cc* Wasser entspricht. Die zu jeder Probe angewandte Fehling'sche Flüssigkeit entsprach daher — nach Soxhlet*) — 0,0495 *g* wasserfreiem Traubenzucker.

b) Die Sachsse'sche Lösung wurde in der Weise bereitet, dass 18 *g* reinen und trockenen Quecksilberjodids mit Hülfe von 25 *g* Jodkalium in Wasser gelöst, 80 *g* Aetzkali, in Wasser gelöst, hinzugefügt, und die Mischung zu 1 *l* verdünnt wurde. 40 *cc* dieser Lösung entsprechen — nach Soxhlet**) — 0,1300 *g* wasserfreiem Traubenzucker in $^1/_2$ procentiger und 0,1322 *g* in 1 procentiger Lösung.

*) Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **21,** 227; diese Zeitschrift **20,** 425.

**) Ebendaselbst.

Sowohl bei der Anwendung der Fehling'schen als auch der Sachsse'schen Methode wurde die zur Reduction nöthige Menge der Zuckerlösung, nach einigen Vorversuchen, stets auf einmal hineinfliessen gelassen, und nur jene verbrauchte Menge der Zuckerlösung als die richtige angenommen, welche eben die letzte Spur Metall aus der Flüssigkeit zum Verschwinden brachte, wobei $^1/_{10}$ *cc* den Ausschlag geben musste. Der Nachweis geschah in der Weise, dass die Flüssigkeit durch ein dreifaches Faltenfilter klar filtrirt, und das Filtrat auf Kupfer mit Essigsäure und gelbem Blutlaugensalz, auf Quecksilber mittelst alkalischer Zinnoxydullösung geprüft wurde.

c) Die polarimetrische Bestimmung wurde mit dem Wild'schen Polaristrobometer ausgeführt. Die specifische Drehung des wasserfreien Traubenzuckers kann, auf Grund der Untersuchungen von Tollens — nach Landolt*) — für Lösungen, die bis zu 14 % dieses Zuckers enthalten, mit $[\alpha]_D = +53^0$ angenommen werden. Dann findet man die Concentration (Gramme Zucker in 100 *cc*) einer Traubenzuckerlösung nach der Formel: $c = \frac{100\,\alpha}{53\,l}$, wo α den abgelesenen Drehungswinkel und l die Röhrenlänge in Decimetern bedeutet. Für $l = 1$ ist $c = 1{,}8868\,\alpha$; für $l = 2$ ist $c = 0{,}9434\,\alpha$.

Der Kürze halber soll bei der Beschreibung folgender Versuche: »Fehling'sche Lösung« mit »F. L.« und »Sachsse'sche Lösung« mit »S. L.« bezeichnet werden.

I. Traubenzucker Nr. 1.

a) Nach Fehling: 0,5 *g* Zucker wurden in Wasser zu 100 *cc* gelöst: davon wurden für 10 *cc* F. L. + 40 *cc* Wasser: 11,4 *cc* verbraucht. Demnach enthält der Zucker 86,75 % wasserfreien Traubenzucker.

b) Nach Sachsse: 1,25 *g* Zucker wurden in Wasser zu 250 *cc* gelöst und davon für 40 *cc* S. L. 30,0 *cc* verbraucht, woraus sich 86,67 % wasserfreier Traubenzucker berechnen.

c) Polarisation: 10 *g* Zucker wurden in Wasser gelöst, die Lösung einige Minuten gekocht, dann auf 17,5° abgekühlt, mit etwas Bleiessig und Wasser auf 100 *cc* gebracht und klar filtrirt. Die Drehung in der 200 *mm* langen Röhre betrug: + 9,8°, daher wäre der Zuckergehalt: 92,45 % als wasserfreier Traubenzucker berechnet.

*) Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen.

II. Traubenzucker Nr. 2.

a) Nach Fehling: 0,5 *g* Zucker wurden in Wasser zu 100 *cc* gelöst. Von dieser Lösung wurden für 10 *cc* F. L. + 40 *cc* Wasser 13,9 *cc* verbraucht, wonach dieser Zucker 71,14 % wasserfreien Traubenzucker enthält.

b) Nach Sachsse: 1,25 *g* Zucker wurden in Wasser zu 250 *cc* gelöst. Davon wurden für 40 *cc* S. L. 33,3 *cc* verbraucht; es wären demnach in demselben Zucker 78,08 % wasserfreier Traubenzucker enthalten.

c) Polarisation: 10 *g* Zucker, in etwas Wasser gelöst, so behandelt wie in I. c., und die Lösung auf 100 *cc* gebracht, drehten in der 200 *mm* langen Röhre: + 10,6 °, was einem Gehalte von 100 % wasserfreiem Traubenzucker entsprechen würde.

III. Traubenzucker Nr. 3.

a) Nach Fehling: 2,728 *g* Zucker wurden zu 1 *l* gelöst. Für 10 *cc* F. L. + 40 *cc* Wasser wurden 33,2 *cc* verbraucht. Der Zuckergehalt beträgt daher 54,6 % wasserfreien Traubenzuckers.

b) Nach Sachsse: Von derselben Zuckerlösung wurden für 20 *cc* S. L. 37,2 *cc* verbraucht, was einem Gehalte von 64,04 % wasserfreiem Traubenzucker entsprechen würde.

c) Polarisation: 10,333 *g* desselben Zuckers in Wasser gelöst, so wie in I. c. behandelt, und die Lösung auf 100 *cc* gebracht, drehten in der 200 *mm* langen Röhre: + 10,6 °, wonach sich 96,78 % wasserfreier Traubenzucker berechnen würden.

IV. Kartoffelsyrup.

a) Nach Fehling: 11,058 *g* Syrup wurden mit Wasser zu 100 *cc* verdünnt, und 20 *cc* dieser Lösung durch Zusatz von Wasser auf 200 *cc* gebracht. Für 100 *cc* F. L. + 40 *cc* Wasser wurden 12,7 *cc* verbraucht; demnach sind in dem Syrup 35,21 % wasserfreier Traubenzucker enthalten.

b) Nach Sachsse: Von derselben verdünnten Zuckerlösung (20 : 200 *cc*) wurden für 20 *cc* S. L. 16,5 *cc* verbraucht, was 35,62 % wasserfreiem Traubenzucker im Syrup entspricht.

c) Polarisation: 11,058 *g* Syrup, mit Wasser verdünnt, so behandelt wie in I. c., und die Lösung auf 100 *cc* gebracht, drehten in der 200 *mm* langen Röhre: + 17,2 °, welcher Drehung 146,74 % wasserfreien Traubenzuckers entsprechen würden.

V. Aus Kartoffelsyrup ausgeschiedener fester Traubenzucker mit noch anhaftendem Syrup.

a) Nach Fehling: 53,26 *g* Zucker wurden in Wasser zu 200 *cc* gelöst; das specifische Gewicht der Lösung betrug 1,081 bei 17,5 °C., was — nach Balling — 79,16 % Extract in dem Gemenge des festen Zuckers mit dem Syrup entsprach. 20 *cc* dieser Lösung wurden zu 1 *l* verdünnt und davon für 10 *cc* F. L. + 40 *cc* Wasser 24,2 *cc* verbraucht. Demnach enthält dieser Zucker 38,36 % wasserfreien Traubenzucker.

b) Nach Sachsse: Von derselben verdünnten Zuckerlösung (20 *cc* zu 1 *l*) wurden für 20 *cc* S. L. 25,3 *cc* verbraucht, wonach dieser Zucker 48,16 % wasserfreien Traubenzucker enthalten würde.

c) Polarisation: 11,045 *g* Zucker, in Wasser gelöst, so behandelt wie in I. c., und die Lösung auf 100 *cc* gebracht, drehten in der 200 *mm* langen Röhre: + 22,5 °, welcher Drehung 192,18 % wasserfreien Traubenzuckers entsprechen würden.

Wie man sieht, wurde bei jedem Versuche für die Bestimmung nach Fehling und nach Sachsse eine genau gleichprocentige Zuckerlösung verwendet. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
	%	%	%	%	%
F (Fehling) . . .	86,75	71,14	54,60	35,21	38,36
S (Sachsse) . . .	86,67	78,08	64,04	35,62	48,16
P (Polarisation) . .	92,45	100,00	96,78	146,74	192,18
Differenzen:					
P — F	+ 5,70	+ 28,86	+ 42,18	+ 111,53	+ 153,82
S — F	— 0,08	+ 6,94	+ 9,44	+ 0,41	+ 9,80

Die Resultate dieser Untersuchungen zeigen:

1. Dass im gewöhnlichen, unreinen Stärkezucker durch Polarisation stets zu hohe Zuckergehalte gefunden werden, und dass dieselben mitunter eine ganz auffallende Höhe erreichen.
2. Dass, wenn auch in manchen Fällen zwischen der Fehling'schen und der Sachsse'schen Methode gut übereinstimmende Resultate erhalten werden, dies nicht im Allgemeinen zutrifft, ja dass sogar bedeutende Differenzen sich ergeben können.

Die Erklärung, weshalb die durch Polarisation gefundenen Zuckergehalte zu hoch ausfallen, hat bereits Neubauer*) gegeben.

Bei der Darstellung des Traubenzuckers aus Stärkemehl im Grossen wird dieses nämlich nicht vollständig in Zucker verwandelt, sondern es werden aus einem mehr oder weniger erheblichen Antheile der Stärke Zwischenproducte gebildet, welche, ihrem chemischen Charakter nach, zwischen Dextrin und Traubenzucker stehen, nicht gährungsfähig sind und alkalische Kupferlösung nicht, oder nur äusserst schwach reduciren. Neubauer fand in dem käuflichen Traubenzucker zwei solche Zwischenproducte: einen in Alkohol löslichen und einen darin unlöslichen Körper. Die specifische Drehung des ersteren beträgt: $+ 78^0$ (für $c = 16,59$), die des letzteren: $+ 93^0$ (für $c = 15,557$), während die der Glukose (für beiläufig gleiche Concentration) nur: $+ 53^0$ beträgt.

Es muss nun auffallen, dass den hohen Differenzen, welche sich bei den Versuchen II, III und V zwischen Fehling und Polarisation ergaben, auch bedeutende Differenzen zwischen Fehling und Sachsse entsprechen, und es ist daher im höchsten Grade wahrscheinlich, dass eine jener Substanzen die Sachsse'sche Lösung — wenn auch vielleicht nicht in demselben Maasse wie Traubenzucker — reducirt. Der Umstand, dass die Resultate, welche nach Fehling und nach Sachsse erhalten wurden, bei der Untersuchung des Traubenzuckers No. 1 genau übereinstimmten und bei der des Kartoffelsyrups (IV) nicht sehr differirten, trotzdem auch hier — insbesondere bei No. IV — bedeutende Differenzen zwischen Fehling und der Polarisation stattfanden, beweist nur, dass die erste Probe keine Spur, die zweite jedenfalls nur sehr wenig von jenem reducirenden Körper enthielt.

Die im unreinen Stärkezucker vorkommenden organischen Stoffe abzuscheiden und zu untersuchen, welcher von denselben auf die Sachsse'sche Lösung reducirend einwirkt, dazu fehlte mir seither die Zeit. Das Eine geht aus diesen Untersuchungen jedenfalls mit Bestimmtheit hervor, dass man bei manchen Stärkezuckersorten mittelst der Sachsse'schen Quecksilberlösung bedeutend höhere Resultate als nach Fehling erhält.

Die alkalische Quecksilberlösung zeichnet sich überhaupt durch leichtere Reducirbarkeit, im Vergleiche zur alkalischen Kupferlösung, aus. Erhitzt man Sachsse'sche Lösung auf dem Wasserbade und

*) Diese Zeitschrift 15, 188.

fügt einige Tropfen Alkohol oder Glycerin hinzu, so findet sofortige Reduction statt, während Fehling'sche Lösung dadurch nicht alterirt wird.

Nach Ulbricht*) bewirkt der Aethylalkohol nur in an Kupfer reicheren Lösungen, und auch da nur bei 90—100° C., eine kaum merkliche Abscheidung von Kupferoxydul, dagegen veranlasst er bei Anwesenheit von Dextrose eine deutliche Verzögerung des Reductionsprocesses.

Von einer wässerigen Lösung chemisch reinen Glycerins, welche 61,5 *g* dieses Körpers im Liter enthielt, wurden zur Reduction von 20 *cc* Sachsse'scher Lösung 35 *cc*, von einer zweiten Lösung, welche 100,98 *g* Glycerin im Liter enthielt, 21,5 *cc* verbraucht. 20 *cc* Sachsse'scher Lösung wurden also im Mittel von 2,1618 *g* Glycerin vollständig reducirt.

Der im Weine enthaltene Alkohol lässt sich wohl durch Abdampfen entfernen, das Glycerin jedoch nicht; und wenn auch der Glyceringehalt des Weines meist unter 1 % beträgt, und ausserdem Süssweine gewöhnlich für die Zuckerbestimmung verdünnt werden müssen, so wird doch stets ein mehr oder minder erheblicher Theil der angewandten Sachsse'schen Lösung durch das Glycerin reducirt werden.

Es ist daher zur Bestimmung des Zuckergehaltes, sowohl im gewöhnlichen, unreinen Stärkezucker, als auch im Weine die Fehling'sche Lösung unbedingt der Sachsse'schen vorzuziehen.

Aus dem Laboratorium der k. k. Versuchs-Station zu Klosterneuburg.

Ueber Kupferoxydhydrat.

Von

Dr. Julius Löwe.

Nach einer Mittheilung von Soxhlet**) soll das nach meinen Angaben bereitete Kupferoxydhydrat nur wenig Beständigkeit besitzen und unter Wasserabgabe einer freiwilligen Zersetzung in der Art unter-

*) Nobbe's Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen **27**, 86.

) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **21, 229 Anmerkung 3; siehe auch diese Zeitschrift **20**, 426 Anmerkung 2.

liegen, dass dasselbe bald missfarbig oder schwarz wird durch theilweise oder gänzliche Bildung von schwarzem wasserfreiem Oxyde. Eine solche Beobachtung Soxhlet's an diesem Hydrate war mir neu, denn ich habe dasselbe im Laufe der Zeit so häufig und in so verschiedener Menge in reinem Zustand dargestellt, dass es mir auffällig ist, warum mir nie ein Hydrat mit solchen Eigenschaften behaftet unter die Hand gekommen ist.

Unter meinen Präparaten besitze ich noch in einem verschlossenen Glase eine Menge von etwa 30 *g* desselben, bereitet in dem Jahre 1869, dessen Farbe heute noch nicht die geringste Veränderung erlitten hat. Eine abgewogene Probe desselben ergab beim Glühen 81 % Kupferoxyd und 19 % Wasser, welche Zusammensetzung mit der theoretischen nahe übereinstimmt, die in 100 Theilen 81,5 % Kupferoxyd und 18,5 % Wasser verlangt. Wenn also ein Präparat sich 13 Jahre unverändert erhalten hat, wird man doch sicherlich von ihm nicht sagen können, dass es meinen Angaben entgegen eine geringe Beständigkeit besitze. Ob ein minder gut ausgewaschenes Präparat, welchem noch Antheile fixen Alkalis oder Ammoniaks anhaften, eine geringere Beständigkeit zeigt, oder ob andere Momente bei der Bereitung seine schnellere Zersetzung herbeiführen, kann ich zur Zeit nicht entscheiden.

Jedenfalls hat das Kupferoxydhydrat durch seine Löslichkeit in Kali- oder Natronlauge bei Gegenwart von Glycerin für Zuckerbestimmungen manche Vorzüge, einestheils durch die schnelle Darstellung der Kupferlösung, anderntheils durch die Abwesenheit schwefelsaurer Salze, deren Gegenwart in besonderen Fällen störend wirkt und welche man nicht vermeiden kann, wenn Kupfervitriol als Ausgangspunkt für die Darstellung der Kupferlösung gedient hat, wie ich dieses schon bei anderer Gelegenheit hervorgehoben habe. (Siehe Band **9**, 20 und **10**, 452 dieser Zeitschrift.)

Der Kupfervitriol muss ausserdem unkrystallisirt, von anhängender Mutterlauge sorgfältig befreit und gut verschlossen aufbewahrt werden, wenn sich nicht in letzterem Falle durch eine oberflächliche Verwitterung sein Gehalt an Krystallwasser vermindern soll. Alles dieses sind wohl zu berücksichtigende Momente und im zweifelhaften Falle ist eine Bestimmung seines Gehaltes an Oxyd immer sehr zeitraubend. Günstiger liegt die Frage für das Kupferoxydhydrat, denn ein schnell auszuführender Glühversuch einer abgewogenen Probe desselben gibt über dessen Oxydgehalt zu jeder Zeit den genauesten Aufschluss.

Ich glaube mich in dieser Angelegenheit auf diese kurze Angabe beschränken zu können, die nur verhindern soll über das Kupferoxydhydrat und seine Verwendung so kurz den Stab zu brechen.

Frankfurt a/M., November 1882.

Bestimmung von Chlor in Flüssigkeiten, welche gelöste (oder auch suspendirte) organische Substanz und etwa auch Schwefelverbindungen enthalten.

Von

Dr. F. Muck.

Die Chlorbestimmung in Flüssigkeiten solcher Art (beispielsweise Cloakenwassern oder organischen Secreten) ist mit zweierlei Unbequemlichkeiten verknüpft: Die nöthigenfalls vorher zu concentrirende Flüssigkeit kann viscos und daher schwer filtrirbar sein, und bei Gehalt an gelösten Schwefelverbindungen fällt das Chlorsilber mit Schwefelsilber gemengt nieder.

Beiden Unbequemlichkeiten geht man auf folgende sehr einfache Weise aus dem Wege.

Die Flüssigkeit wird ganz oder nahezu zur Trockne verdampft, der Rückstand mit chlorfreier Natron- oder Kalilauge in genügender Menge befeuchtet und unter Erwärmen so lange Permanganatlösung zugesetzt, bis die Grünfärbung eine bleibende ist.

Man fügt hierauf tropfenweise Alkohol bis zum Verschwinden der Grünfärbung zu, verjagt Aldehyd und Alkohol, filtrirt und wäscht den (zumeist aus Superoxydhydrat bestehenden) Rückstand mit heissem Wasser aus.

Berggewerkschaftliches Laboratorium,
Bochum, im November 1882.

Ueber den Nachweis und die Bestimmung der Milchsäure.

Von

R. Palm.

Bisher war uns kein einziges unlösliches Laktat bekannt, was namentlich für die physiologischen Chemiker unangenehm war, da dieselben bei ihren Untersuchungen so häufig Milchsäure antreffen, deren Nachweis nur auf die Krystallform des Zinklaktates gestützt war.

Im Folgenden glaube ich nun eine zuverlässige Methode angeben zu können, um die Milchsäure bequem, rasch und sicher auszuscheiden, sowie auch quantitativ zu bestimmen. Vermischt man nämlich eine Lösung von basischem Bleiacetat (Bleiessig) mit alkoholischem Ammon (Liquor Dzondii) im Ueberschuss (1 : 5—6), wodurch bekanntlich eine klare Lösung oder allenfalls nur eine Opalisirung entsteht, im Falle der Liquor Dzondii in nicht gar zu grossem Ueberschusse zugesetzt worden war, und fügt jetzt wässrige Milchsäure hinzu, und zwar je concentrirter desto besser, so bildet sich sogleich ein amorpher weisser Niederschlag, die Milchsäure wird in Verbindung mit Bleioxyd vollständig gefällt. Derselbe Niederschlag entsteht, wenn man Bleiessig zu einem Gemisch von Milchsäure und alkoholischem Ammon setzt. Am zweckmässigsten ist es jedoch die Milchsäure in der Weise zu fällen, dass man zu einem Gemisch von basischem Bleiacetat und Milchsäure so lange alkoholisches Ammon fügt, als noch eine Fällung entsteht. Die geringsten Mengen Milchsäure lassen sich auf diese Weise mit Sicherheit nachweisen, indem sie vollständig gefällt werden. Der Niederschlag bildet sich sogleich beim Zusammentreffen der Reagentien, er ist ähnlich dem Bleichlorid weiss, amorph, schwer und setzt sich gut und rasch zu Boden. Er ist löslich in vielem Wasser, in Essigsäure, Milchsäure und Aetzkali, dagegen unlöslich in Alkohol. Es ist daher bei der quantitativen Bestimmung am besten den Niederschlag mit Alkohol auszuwaschen. Beim Trocknen auf einem Papierfilter backt er zu durchscheinenden, dextrinartigen Stücken zusammen. Wässriges Ammon erzeugt unter den obenangegebenen Bedingungen keinen Niederschlag.

Behufs der quantitativen Analyse des Bleilaktates wurde 1 *g* des bei 100° getrockneten Niederschlages im Porzellantiegel unter Zusatz von rauchender Salpetersäure erhitzt, zuletzt zum gelinden Glühen. Es hinterblieben I. 0,795 *g* Bleioxyd
II. 0,775 « «

Nimmt man das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen, so erhält man für 1 *g* Bleilaktat 0,785 *g* Bleioxyd, woraus sich für das in Rede stehende Laktat die Formel $3\,PbO, 2\,C_3H_6O_3$ berechnet, denn nach letzterer Formel müsste 1 *g* Laktat 0,788 *g* Bleioxyd liefern.

Das hohe Moleculargewicht des Bleioxyds im Verhältniss zu dem der Milchsäure in diesem basischen Bleilaktate macht die Reaction äusserst empfindlich und es ist auf dem angegebenen Wege die quantitative Bestimmung der Milchsäure sicher, genau und mit geringem Zeitaufwand auszuführen.

Ueber einige Reagentien auf Pflanzenalkaloide.

Von

R. Palm.

I. Natriumsulfantimoniat oder Schlippe'sches Salz ($Na_3SbS_4 + 9\,aq.$) als Reagens auf Pflanzenalkaloide.

Vor einer Reihe von Jahren hatte ich bereits aufmerksam gemacht auf die Gruppe von Alkaloidsulfiden, indem ich nachwies, dass die Salze der Alkaloide durch Lösungen von Alkalisulfiden und Hypersulfiden gelblich gefällt werden, und in meinem Grundriss der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse (Leipzig, Voss' Sortiment, G. Haessel 1882) habe ich weiter die Existenz von Alkaloid-Doppelsulfiden nachgewiesen, welche gebildet werden, wenn Lösungen von Alkaloidsalzen mit der Lösung von Natriumsulfantimoniat zusammentreffen. Die hierbei bewirkten, charakteristisch gefärbten Niederschläge bestehen aus Alkaloidsulfid + Antimonsulfid.

Beim Zusammentreffen ganz verdünnter, möglichst neutraler Lösungen der Alkaloide und des Reagens' erscheinen die Fällungen anfänglich farblos, milchig suspendirt, an der Luft allmählich mehr oder weniger gelblich werdend, in concentrirteren Lösungen erscheinen die Fällungen sogleich gelb in den verschiedensten Nüancirungen bis rothbraun, in ganz concentrirten Lösungen bilden sich harzartige Klumpen.

In verdünnteren Lösungen sind die Fällungen vollständiger als in concentrirter Lösung. Gelindes Erwärmen und Zusatz von starkem Alkohol begünstigen die Ausscheidungen. Ueberschuss von Natriumsulfantimoniat löst den anfänglich gebildeten Niederschlag bei den meisten

Alkaloiden wieder auf. Die Doppelsulfide sind mit einigen Ausnahmen amorph und verdünnte Säuren entziehen denselben das Alkaloid nur theilweise.

Die Reactionen sind im Allgemeinen empfindlich, die Grenzen derselben, sowie die chemische Constitution dieser Doppelsulfide habe ich bisher noch nicht feststellen können.

Antimon-Chininsulfid. In verdünnter, ganz neutraler Lösung von Chininsulfat bewirkt das Reagens nur eine milchige Trübung, in concentrirterer Lösung entsteht sogleich ein gelber, flockiger Niederschlag, der beim Schütteln rasch zu harzartigen Klumpen zusammenballt und allmählich dunkler wird. Beim Zusammengiessen heisser Lösungen scheiden sich sogleich harzartige Klumpen aus, die nach dem Trocknen zu einem schön gelben Pulver, ähnlich dem Bleijodid, zerfallen. In concentrirter Lösung ist indessen die Fällung keine vollständige, indem in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit Ammon noch Chinin fällt; vollständiger dagegen ist die Fällung in verdünnteren Lösungen.

Antimon-Cinchoninsulfid. Aus verdünnter Lösung von Cinchoninsulfat wird durch das Reagens sogleich eine flockige Fällung bewirkt und dieselbe ballt weder beim gelinden Erwärmen noch beim längeren Stehen zusammen. Die Fällung ist dunkler gelb als bei Chinin, fast isabellenfarbig; auch ist sie vollständiger als bei Chinin.

Antimon-Chinidinsulfid. Gegen Chinidinsulfat verhält sich das Reagens fast ebenso wie gegen Chininsulfat nur mit dem Unterschiede, dass sich beim Schütteln der anfangs gebildeten, flockigen Ausscheidungen, sowie beim Zusammentreffen warmer Lösungen nur ein Theil der Fällung zu harzigen Klumpen zusammenballt; das Meiste fällt flockig gelb heraus. Der gesammte Niederschlag ist nach dem Trocknen dunkler gelb als bei Chinin und Cinchonin, von der Farbe eines intensiven, dunkleren Chromgelbs. Die Fällung ist eine vollständigere als beim Chininsulfat.

Antimon-Morphiumsulfid. In verdünnter Lösung von Morphiumchlorid entsteht durch das Reagens sogleich eine flockige, gelbliche Fällung, in concentrirter Lösung ist die Fällung dunkler nüancirt, jedoch weniger vollständig als in verdünnter Lösung. Der Niederschlag hat nach dem Trocknen die Farbe von gepulvertem Gummigutt.

Antimon-Codeïnsulfid. In der Lösung von Codeïnchlorid bewirkt das Reagens sogleich eine flockige Fällung. In verdünnter Lösung ist die Fällung eine vollständigere als in concentrirter. Die Farbe

des Niederschlags ist nach dem Trocknen heller gelb als bei Morphium, die Nüance ist ähnlich wie beim Chinidin-Niederschlage.

Antimon-Narcotinsulfid. In concentrirter, sowie auch in warmer Flüssigkeit ballen die bewirkten Fällungen harzartig zusammen. Die Reaction ist bedeutend empfindlicher als bei den vorher angeführten Opiumalkaloiden. Der Niederschlag hat nach dem Trocknen die Farbe des gefällten und getrockneten Eisenhydroxydes.

Antimon-Strychninsulfid. Auch in ganz verdünnter Lösung von Strychninnitrat bewirkt das Reagens eine anfänglich farblos erscheinende, flockige Fällung, die allmählich etwas gelblich wird beim Stehen an der Luft. In concentrirterer Lösung entsteht sogleich eine schön gelbe. homogene, flockige Fällung, die auch nach längerem Erwärmen nicht zusammenballt. Die Reaction ist hier empfindlicher als bei allen übrigen Pflanzen-Alkaloiden, indem das Strychnin vollständig gefällt wird. Die Farbe des Niederschlags ist nach dem Trocknen schön intensiv dunkel goldgelb. Ueberschuss von Natriumsulfantimoniat löst den anfänglich gebildeten Niederschlag des Doppelsulfides nicht auf.

Antimon-Brucinsulfid. Fügt man zu einer mässig concentrirten Lösung von Brucinnitrat das Reagens successive hinzu, so kann man ganz deutlich 3 verschiedene Fällungen wahrnehmen:

a) eine röthlich-gelbe, harzig zusammenballende, b) eine hell goldgelbe, flockige und c) eine farblos erscheinende, flockige Fällung, die anfänglich an der Oberfläche der Flüssigkeit krustenartig erstarrt.

Beim Kochen eines Gemisches dieser 3 verschiedenen Niederschläge mit Wasser löst sich der grösste Theil desselben auf unter Zurücklassung eines dunkel orangerothen, amorphen Rückstandes. Aus der vom Rückstande abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt schon nach 10 Minuten ein hellgelbes, zu feinen, büschelförmigen Nadeln vereinigtes Doppelsulfid heraus. Die von diesen Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit ist jedoch nicht vollständig entbittert; stellt man dieselbe in eine Kältemischung, so scheidet sich nach einigen Stunden ein hellgelbes, krystallinisches Pulver aus, welches ebenfalls ein Doppelsulfid repräsentirt. Auch ohne Kochen des gesammten Niederschlages mit Wasser bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit krystallinische Ausscheidungen.

Antimon-Atropinsulfid. In einer concentrirten Lösung von Atropinsulfat bewirkt das Reagens sogleich eine gelbliche Ausscheidung, die beim Schütteln oder auch beim Erwärmen zusammenballt. Die

Reaction ist nicht sehr empfindlich, die Farbe des getrockneten Niederschlags ist etwas heller gelb als bei Morphium.

Antimon-Bebeerinsulfid. Das Reagens bringt in der Lösung vor Bebeerinchlorid sogleich eine dunkel gefärbte Fällung hervor, die bei concentrirten Lösungen und besonders in heissen zusammenballt. Die Farbe des Doppelsulfides ist nach dem Trocknen graubraun. Alle hier angeführten Doppelsulfide sind nach dem Trocknen sehr beständig. Dass die Alkaloidsulfide auch mit anderen Metallsulfiden, die in Alkalisulfid löslich sind, analoge Doppelsulfide bilden können, unterliegt wohl keinem Zweifel.

II. Bleichlorid als Reagens auf Pflanzenalkaloide.

Zu diesem Zwecke kann man entweder eine warm bereitete Lösung von Bleichlorid in Wasser oder eine warm bereitete Lösung von Bleichlorid in Alkalichlorid (NaCl) anwenden, welch' letztere bekanntlich mehr Bleichlorid zu lösen im Stande ist als reines Wasser. Indessen muss hierbei berücksichtigt werden, dass das Alkaloid nicht als Sulfat anzuwenden ist, indem dann das Blei durch die Schwefelsäure des Sulfats gefällt werden würde; im Uebrigen lässt sich Acetat, Chlorid oder auch Nitrat des Alkaloides anwenden. Die Reaction gelingt jedoch am besten mit Alkaloidchlorid, wie z. B. beim Strychnin, Chinin und Cinchonin. Die meisten Pflanzenalkaloide werden durch dieses Reagens farblos, fein krystallinisch gefällt; die Reaction ist indessen nicht so empfindlich, wie bei dem vorherigen Reagens. Die bewirkten Niederschläge bestehen aus Bleichlorid und Alkaloidsalz.

Chinin wird mehr pulverig krystallinisch, Cinchonin dagegen in kleinen, feinen Nadeln gefällt. Morphium und Codeïn werden in kleinen, feinen, spiessigen Nadeln gefällt. Strychnin bildet nach dem Trocknen eine asbestartige, filzige Masse, die deutlich krystallinische Formen zeigt. Brucin dagegen bildet einen feinen, krystallinischen Sand. Bei mehreren Alkaloiden bilden sich die krystallinischen Ausscheidungen erst nach längerem Stehen der gemischten Agentien.

III. Natriumchlorid als Reagens auf Bebeerin.

Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt das Kochsalz gegen das Bebeerinchlorid, das Alkaloid des Baumes: »Nectandra Rodia«. Bringt man nämlich eine concentrirte Kochsalzlösung mit der Lösung des Alkaloides zusammen, so wird letzteres vollständig wieder als Chlorid

und auch mit derselben dunklen Farbe gefällt; auch in sehr verdünnter Lösung des Alkaloids ist die Ausscheidung desselben eine vollständige. Dieses Verhalten liesse sich bei der fabrikmässigen Gewinnung des Alkaloids zweckmässig verwerthen.

Chem. Laboratorium des Ingenieur-Corps der Wege- und Wasser-communication zu St. Petersburg.

Nachweis freier Schwefelsäure neben organischen Säuren.

Von

Wilh. Bachmeyer.

Bevor Perkin und Hummel ihre neu dargestellten Verbindungen von Brasilin mit Schwefelsäure, mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure veröffentlichten, hatte ich die Wahrnehmung gemacht und diese auch nachträglich in dieser Zeitschrift **21**, 548 niedergelegt, dass rauchende sowie englische Schwefelsäure, ferner Salzsäure, Salpetersäure mit Brasilin stark roth gefärbte Verbindungen eingehen. Es dürften deshalb den bereits von Perkin und Hummel dargestellten, viel intensiver roth färbenden Verbindungen des Brasilins bald andere folgen, namentlich eine Verbindung des Brasilins mit Salpetersäure. Es ist hier nicht der Platz, diese Verbindungen weiter zu besprechen, welche gewissermaassen zur Bestätigung und Erklärung meiner Wahrnehmung beitragen und deren Entdeckung ich obengenannten Forschern nicht streitig machen will. Hier sei es mir nur gestattet, eine Anwendung meiner Wahrnehmung für analytische Zwecke zu machen. Zunächst suchte ich festzustellen, bis zu welcher Verdünnung Schwefelsäure nachweisbar auf Brasilin einwirkt. Ich fand die Grenze bei einer Verdünnung von 500—600 auf 1 Volumen. Da ich ferner durch Versuche gefunden hatte, dass die organischen Säuren, bei welchen die Theorie das Vorhandensein einer Carboxylgruppe voraussetzt, schon in ganz geringer Menge eine rothe Sapanholzextractlösung dauernd gelb färbten, so war überdies festzustellen, ob die Brasilinschwefelsäure-Reaction auch bei Gegenwart carboxylirter organischer Säuren eintrat. Nachdem ich letzteres constatiren konnte, galt es die Form zu finden, unter welcher sich eine Untersuchung obiger Art einfach und deutlich durchführen lässt. — Ich stelle mir durch Eintauchen von reinem, säurefreiem

Filtrirpapier in eine mässig starke Sapanholzextractlösung und nachheriges Trocknen roth gefärbte Papierstreifen her. Dieselben halten sich, bei Lichtabschluss aufbewahrt, monatelang und ist es sogar gut, bei dem Versuche ältere derartige Streifen, welche etwas abgeblasst und nachgedunkelt haben, zu verwenden. Diese Streifen werden nun ungefähr $^1/_2$ Minute in die zu untersuchende Lösung eingesenkt und hierauf langsam an der Luft getrocknet. War in der untersuchten Flüssigkeit Schwefelsäure nicht unter 1 : 500 dem Volumen nach vorhanden, so färben sich entweder die ganzen Streifen, soweit sie eintauchten, oder deren Ränder schön pfirsichblüthroth, allerdings erst beim vollständigen Trocknen. Ein vergleichender Versuch mit schwefelsäurefreien Lösungen organischer Säuren überhebt jeder Täuschung. Da bei nicht zu grossem Gehalte einer Lösung an organischen Säuren und Extractivstoffen eine langsame Verdunstung auf dem Wasserbad bis zu $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens zulässig ist, so lassen sich hierdurch noch 0,04 Volumenprocente $H_2 S\Theta_4$ in einer Lösung nachweisen. Eine praktische Anwendung obiger Reaction ergibt sich bei der Untersuchung von Essig und Wein auf freie Schwefelsäure. Ich habe in beider Hinsicht unter obigen Bedingungen Versuche durchgeführt und befriedigende Resultate erhalten. Bei Rothweinen jedoch bedarf es einer grösseren Menge von Schwefelsäure, wenn die Reaction untrüglich sein soll. Da Salpeter- und Salzsäure ähnlich roth gefärbte Verbindungen mit Brasilin eingehen wie Schwefelsäure, so ist bei der Untersuchung auf sie Rücksicht zu nehmen.

Hahn für Standflaschen mit destillirtem Wasser, Aspiratoren etc.

Von

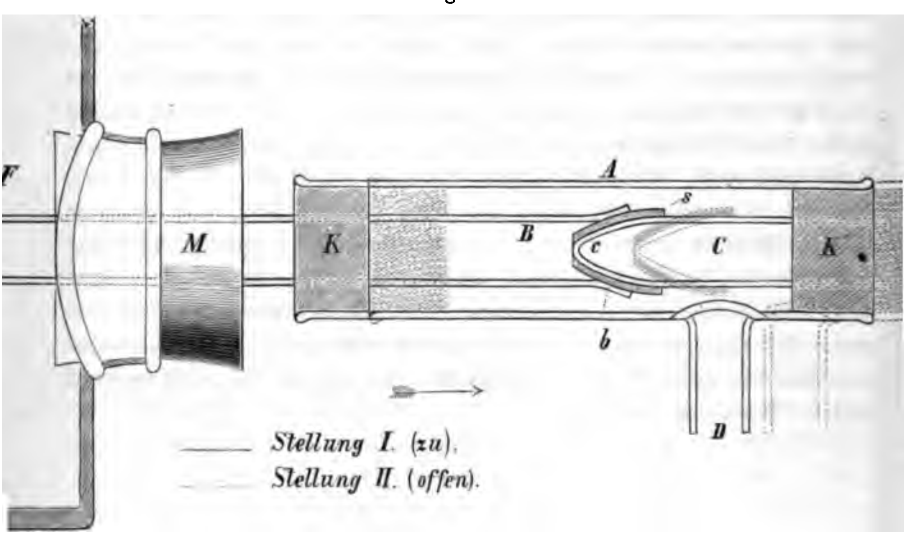
Josef Sobieczky.

Die bisher an Standflaschen und Aspiratoren in Verwendung gewesenen Vorrichtungen (Heberrohr, Glashahn, Kautschukschlauch mit Quetschhahn) erwiesen sich als unpraktisch und zwar entweder deshalb, weil sie keine Regulirung des Wasserabflusses zulassen, oder weil sie unbequem zu handhaben und kostspielig sind. Diese Uebelstände brachten mich darauf, eine neue Vorrichtung zu construiren, welche ihre Dienste in der genauesten Weise verrichtet und in Bezug auf einfache

Handhabung und Billigkeit nichts zu wünschen übrig lässt. Nach vielfachen Versuchen mit einigen von mir construirten Hähnen hat sich der in Figur 20 abgebildete als bester bewährt.

Er besteht aus drei Glasröhren A, B und C, von denen C aber auch ganz gut durch einen Glasstab ersetzt sein kann. Zur geeigneten Befestigung und Verbindung dieser drei Röhren mit einander dienen die beiden Korkstöpsel K und K'. Die Röhre A (8 *cm* lang, 1,8 *cm* Durchmesser, von mittlerer Wandstärke) besitzt ein seitliches Ansatzrohr D (1,5 *cm* lang, 0,9 *cm* Durchmesser) zum Abfluss des Wassers. Die Röhre B (9 *cm* lang, 0,9 *cm* Durchmesser) ist beiderseits offen und

Fig. 20.



an ihrem einen Ende b konisch erweitert. Die Röhre (resp. der Glasstab) C ist bei c kegelförmig zugeschmolzen. Ueber den so gebildeten Kegel ist ein etwa 1 *cm* langes Stückchen guten Kautschukschlauchs gestülpt. Die Röhren B und C bilden also ein Kegelventil, welches den eigentlichen Abschluss bewirkt. B ist so in den Kork K eingepasst, dass sich letzterer ohne grosse Anstrengung auf der Röhre B hin und her schieben lässt, was erheblich erleichtert wird, wenn man die Korkbohrung etwas mit Vaselin einreibt. Die Röhre C dagegen sitzt fest, also unverschiebbar, im Kork K' und durch diesen in der Glasröhre A. Die Glasröhre B wird mit dem Ende b' in den Stopfen M des Aspira-

tors oder der Standflasche (am besten ist hier ein Gummistopfen zu verwenden) fest eingesteckt, so dass sie fast unbeweglich fest sitzt.

Braucht man nun Wasser aus der Flasche F oder will man aspiriren, so zieht man an der Röhre A in der Richtung des Pfeiles, so dass die ganze Vorrichtung in die mit punktirten Linien angedeutete Stellung kommt. C, welches mit A fest verbunden ist, wird von diesem mitgenommen, indem der Kork K auf der Röhre B in der Richtung des Pfeiles gleitet. Dadurch wird das Kegelventil geöffnet und bei D fliesst Wasser aus und zwar, je nachdem man die Röhre A mehr oder weniger weit herauszieht resp. das Kegelventil mehr oder weniger weit öffnet, in grösserer oder geringerer Menge.

Der Korkstopfen K kann, weil er auf B gleiten muss, nicht durch einen Kautschukstopfen ersetzt werden. In A passt man ihn nicht zu fest ein und bewirkt das Festhalten durch Einsiegeln. Zu leicht darf übrigens der Stopfen K nicht auf B gleiten, jedenfalls muss die zur Ueberwindung der Reibung nöthige Kraft grösser sein als der Druck des Wassers auf die Ventilfläche, sonst würde schon dieser allein das Ventil öffnen.

Die beschriebene Vorrichtung kann leicht in jedem Laboratorium angefertigt werden, hat einen höchst geringen Preis und beansprucht keine besonders sorgfältige Behandlung wie z. B. ein Glashahn. Sie wurde im Laboratorium für chemische Technologie des Herrn Professor Dr. Joh. Oser versucht und, da sie sich als in jeder Hinsicht entsprechend erwies, auch in den übrigen Laboratorien der k. k. Hochschule zu Wien eingeführt. Zur Anwendung für Aspiratoren wird noch zweckmässig mittelst Kautschukschlauches bei D ein längeres Glasrohr befestigt; man kann dann den Luftstrom in der präcisesten Weise regeln.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

R. Ulbricht.

In dieser Zeitschrift ist auf Seite 551 des 21sten Bandes (Jahrgang 1882) eine briefliche Mittheilung des Herrn Dr. K. Broockmann »Zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia« enthalten. Ich

bin so frei darauf aufmerksam zu machen, dass ich die dort vorgeschlagene Methode der Wägung des Magnesiumpyrophosphates bereits in den landwirthschaftlichen Versuchsstationen **25**, 433 (1880) *) empfohlen habe.

Ueber die in der Milch enthaltenen Eiweisskörper.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Leo Liebermann.

Im ersten Hefte des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift p. 14 ff. findet sich eine Arbeit von Dr. Emil Pfeiffer über Muttermilch und Kuhmilch. Verfasser theilt hierin unter anderem mit, dass es ihm gelungen sei, in beiden Milchgattungen einen Eiweisskörper nachzuweisen, welcher sowohl vom Caseïn als vom Albumin verschieden ist und sich durch Tannin fällen lässt. Er vermuthet, dass dieser Eiweisskörper peptonartiger Natur sei und führt nichts weiter an als: »dass die Kuhmilch wenigstens derartige Körper enthält, ist von Danilewsky und Radenhausen nachgewiesen«.

Wiewohl kein Freund von Reclamationen, sehe ich mich im vorliegenden Falle dennoch genöthigt über diesen Gegenstand einige berichtigende Worte zu sagen und zwar darum, weil meine sich mit dieser Frage befassende und im Jahre 1875 sowohl in den Publicationen der Wiener Akademie, als auch in Liebig's Annalen d. Chemie **181**, 90 ff. erschienene Arbeit schon wiederholt das Schicksal erfahren hat, ignorirt oder missdeutet zu werden. — In dieser Arbeit habe ich nachgewiesen, dass sich nach verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Eiweisses in der Milch, so z. B. nach den bekannten von Hoppe-Seyler und Brunner, ein beträchtlicher Theil Eiweiss der Fällung entzieht. Dieser Eiweisskörper lässt sich durch Tannin fällen und zwar vollständig. Er kommt sowohl in der Frauen- als in der Kuhmilch vor. Ueber die

*) Auf die betreffende Abhandlung des Herrn Professor Dr. Ulbricht „Eine Methode der Aschenanalyse von Mosten und Weinen" ist in dieser Zeitschrift **20**, 458 aufmerksam gemacht worden, doch musste von einem eingehenden Referat Abstand genommen werden, weil sich die umfangreiche Arbeit nicht wohl im Auszuge wiedergeben lässt. D. Red.

Untersuchung dieses Körpers sage ich in meiner citirten Abhandlung*) Folgendes:

»Zu seiner Darstellung ging ich von der Methode Hoppe-Seyler's aus; das letzte Filtrat von dem durch Kochen coagulirten Albumin wurde mit der schon früher besprochenen Tanninlösung versetzt, wodurch ein dichter, flockiger Niederschlag entsteht, der jedoch beim Filtriren und Trocknen stark schwindet. Man wascht denselben nun am Filter mit Wasser und entzieht ihm dann mit heissem Alkohol das Tannin so lange, bis das Filtrat keine Tanninreaction mehr gibt, und trocknet den Niederschlag. Der erhaltene Körper stellt im trockenen Zustand eine bröcklige Masse dar, die einen Stich in's Röthliche besitzt, und die in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich, in Kalilauge kaum löslich ist. Mit concentrirter Salpetersäure gibt sie die Xanthoproteïnreaction und löst sich in ihr beim Erwärmen zu einer gelblichen Flüssigkeit. Die Substanz verbrennt am Platinblech mit Horngeruch und enthält Schwefel.«

»Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung ergab auf aschefreie, bei 100° C. getrocknete Substanz berechnet

C = 52,95 Proc.
H = 6,71 «
N = 14,40 «

eine Zusammensetzung, die derjenigen der Eiweisskörper durchaus entspricht.«

Budapest, den 31. Januar 1883.

Nachschrift zu vorstehender Mittheilung.

Von

Dr. **Emil Pfeiffer**,
Prakt. Arzte.

Für die freundliche Mittheilung vorstehenden Briefes des Herrn Dr. Leo Liebermann, sowie des 181sten Bandes von Liebig's Annalen bestens dankend, stehe ich nicht an, die Reclamation des Herrn Dr. Liebermann im vollsten Maasse anzuerkennen, soweit sie die

*) Liebig's Annalen d. Chemie **181**, 101.

Priorität des Nachweises von restirenden Eiweisskörpern in dem letzten Filtrate aus der Fällung von Caseïn und Albumin in der Kuhmilch nach Hoppe-Seyler betrifft. Hätte ich die Arbeit von Herrn Dr. Liebermann gekannt, als ich meinen Artikel schrieb, so hätte ich den »Anhang über Kuhmilch« vollständig unterdrücken und wegen des »Eiweissrestes« überhaupt auf Herrn Dr. Liebermann's Arbeit verweisen können, besonders da der »Anhang über Kuhmilch« ja gar nicht zu dem eigentlichen Thema meines Aufsatzes gehörte. Es war mir damals nur interessant, eine vollständige Analogie zwischen meiner Methode der Analyse der Muttermilch und der Hoppe-Seyler'schen Methode der Kuhmilchanalyse herstellen zu können. Herrn Dr. Liebermann's Arbeit war mir bis jetzt fremd geblieben, da ich sie in der mir zugänglichen Literatur nirgends erwähnt fand ausser in der »Physiologischen Chemie von Hoppe-Seyler« Berlin 1881, in welcher der Passus vorkommt (Seite 736): »Nencki, Liebermann und Christenn haben, ebenso wie fast alle ihre Vorgänger, eine getrennte Bestimmung der in der Milch (Muttermilch) enthaltenen Eiweissstoffe nicht versucht, die beiden erstgenannten Autoren haben sogar unter bestimmten, nicht sehr sicheren Voraussetzungen die Feststellung des Gehaltes an Eiweissstoffen durch einfache Stickstoffbestimmung im Verdampfungsrückstande der Milch zu erreichen gesucht.« Dass diese Worte mich nicht sehr ermuthigten, mir die nicht genauer citirte Abhandlung von Dr. Liebermann aufzusuchen, liegt auf der Hand, zumal da ja meine Methode der Analyse gerade auf die »getrennte Bestimmung der Eiweissstoffe« gegründet ist.

Wiesbaden, 11. Februar 1883.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Ein Verfahren zur qualitativen Analyse mit Hülfe des Mikroskops *) hat H. Reinsch **) vorgeschlagen. Dasselbe soll rasch ein übersichtliches Bild der Zusammensetzung des zu prüfenden Körpers liefern und wird folgendermaassen ausgeführt.

Man stellt sich von der zu untersuchenden Substanz eine verdünnte (etwa 4procentige) Lösung dar, lässt ein Tröpfchen derselben auf einem Objectgläschen verdampfen und betrachtet den aus Krystallen resp. Krystallelementen bestehenden Rückstand mit Hülfe des mit einer Polarisationsvorrichtung versehenen Mikroskops. Die Erscheinungen, welche die verschiedenen Körper dabei zeigen, sollen so charakteristisch sein, dass man dieselben auch neben einander und selbst wenn sie in kleinen Mengen vorhanden sind, deutlich erkennen kann. So fand der Verfasser z. B. in einer Lösung von Cigarrenasche alle darin bis jetzt nachgewiesenen Körper, sogar das Lithion.

Im Original ist für eine ganze Reihe von Substanzen, Kieselsäure, Thonerde, Beryllerde, Borsäure, die Alkalien etc. ausführlich beschrieben, welchen Anblick dieselben unter dem Mikroskop gewähren; ich sehe aber von einer Wiedergabe dieser Beschreibung hier ab, da man nach derselben doch nicht im Stande sein würde, einen der genannten Körper wirklich zu erkennen. Es ist dazu, wie auch der Verfasser selbst angibt, vor allen Dingen eine Vergleichung mit aus bekannten Körpern auf die oben beschriebene Weise hergestellten Präparaten nöthig; auch muss man sich überhaupt eine ziemliche Uebung in dieser Art der Beobachtung erworben haben, ehe man mit Erfolg an die Untersuchung unbekannter Körper herantreten kann.

Spectroskopische Abnormitäten. L. Palmieri ***) hat beobachtet, dass, wenn man mehrere Chloride gleichzeitig in dieselbe Flamme bringt,

*) Vergl. auch diese Zeitschr. **21,** 92.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14, 2325.

***) Rend. Acc. di Napoli **20,** 232; durch Beibl. z. d. Ann. d. Phys. und Chemie **6,** 877.

oft nur die Spectrallinien des einen auftreten. So soll man z. B. neben Chlornatrium kein Spectrum des Chlorkupfers sehen, wenn dieser Körper nicht in grossem Ueberschuss vorhanden ist. Ebenso soll ein Gemenge von Eisenchlorid, Chlornatrium, Chlorlithium und Chlorkalium nur das Spectrum der drei letzten Körper erkennen lassen.

Ueber die Anwendung der verschiedenen Methoden der Dampfdichtebestimmung in verschiedenen Fällen hat Victor Meyer*) seine Ansichten mitgetheilt. Er glaubt, dass im Allgemeinen das von ihm angegebene Luftverdrängungsverfahren**) wegen seiner Bequemlichkeit eine zu weitgehende Aufnahme gefunden habe. Er erinnert daran, dass es eigentlich nur für sehr hohe Temperaturen bestimmt ist, bei welchen die anderen Methoden nicht mehr anwendbar sind, dass dagegen bei niedrigeren Temperaturen die älteren Bestimmungsweisen eine grössere Genauigkeit erreichen lassen. Schliesslich gibt er folgende Grundsätze an, nach welchen er in jedem Falle die geeignetste Methode auszuwählen pflegt.

1. Für Körper, welche nicht höher sieden als circa 260° und welche eine Erhitzung bis auf circa 30° über ihren Siedepunkt ertragen, wird das von dem Verfasser beschriebene Quecksilberverdrängungsverfahren***) angewandt, welches in Rücksicht auf die Genauigkeit der Resultate, die kleine Menge Quecksilber, die es erfordert (ca. 35 *cc*) und die Einfachheit der Operation als bequem und für diesen Zweck geeignet erscheint; natürlich vorausgesetzt, dass die Substanzen Quecksilber nicht angreifen. Als Erhitzungsmittel dienen Wasser, Xylol, Anilin, Aethyl- und Amylbenzoat, sowie Diphenylamin.

2. Substanzen, welche bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt flüchtig sind oder eine Erhitzung über den Siedepunkt nicht ertragen, werden, falls sie nicht höher sieden als 310° und auf Quecksilber nicht einwirken, nach der ausgezeichneten Methode von Hofmann untersucht.

3. Für schwer flüchtige, auf Metalle nicht einwirkende Substanzen, die zwischen 260° und 420° sieden, wird das von dem Verfasser beschriebene, auf der Verdrängung von Wood'scher Legirung beruhende Verfahren †) benutzt.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 2775.

) Vergl. diese Zeitschr. **18, 294; **19**, 214; **20**, 394.

***) Vergl. diese Zeitschr. **17**, 373.

†) Vergl. diese Zeitschrift **16**, 482.

4. Zur Bestimmung der Dampfdichte noch höher siedender Körper, sowie aller Substanzen, die auf Metalle einwirken, dient das Luftverdrängungsverfahren.

5. In dem (äusserst seltenen) Falle, dass ein sehr schwer flüchtiger Körper nur bei vermindertem Druck unzersetzt verdampft, wäre das von Habermann modificirte Dumas'sche Verfahren anzuwenden (Liebig's Ann. **187**, 341).*)

Als eine Fehlerquelle beim Polarisiren, welche bisher meist noch nicht genügend beachtet werde, bezeichnet A. Hölzer**) die Färbung, welche namentlich Zucker- oder Alkaloidlösungen sehr häufig zeigen. Um den Einfluss dieser meist gelben Färbung genauer kennen zu lernen, stellte der Verfasser Versuche an, indem er für verschiedene Lösungen von bekanntem Zuckergehalt erst so und dann, nachdem er sie mit Pikrinsäure, Saffransurrogat oder Tropäolin gefärbt hatte, die Drehung bestimmte. Er bediente sich dabei des Apparates von Mitscherlich bei Tages- und Lampenlicht und eines Laurent'schen Apparates mit Natriumlicht. Seine Versuche ergaben, dass gefärbte Flüssigkeiten sowohl bei Tages- als auch bei Lampenlicht ziemlich abweichende Drehungen zeigen gegenüber den farblosen Flüssigkeiten, dass dagegen bei Anwendung des homogenen Natriumlichtes der Einfluss der Färbung ein sehr geringer ist.

Der Verfasser schliesst an seine Mittheilungen noch die Bemerkung an, dass die Verschiedenheit in den Angaben über das Verhältniss von $[\alpha]_D : [\alpha]_j$ daher komme, dass dieselben sich zum Theil auf Tageslicht, zum Theil auf Lampenlicht beziehen. Der Verfasser gibt aus seinen Beobachtungen für Tageslicht das Verhältniss = 1 : 1,16010, für Lampenlicht = 1 : 1,03239 an. Er schliesst daraus, dass von den in Landolt's Werke angegebenen Zahlen von de Montgolfier 1 : 1,129 und Weiss 1 : 1,034, die erstere bei Tageslicht, die zweite bei Lampenlicht erhalten sei. Ueberhaupt ist er der Ansicht, dass sich für Tageslicht nicht wohl ein gleichbleibendes Verhältniss $[\alpha]_D : [\alpha]_j$ auffinden lasse.

Den Einfluss des arabischen Gummis auf gewisse Reactionen haben Jules Lefort und P. Thibault***) studirt. Nach ihren Er-

*) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 376.
) Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin **15, 1932.
***) Chem. News **46**, 233.

fahrungen hindert oder beeinträchtigt das arabische Gummi und ähnliche Körper die Ausfällung von Schwefelmetallen und Metalloxyden. Ebenso verhindern diese Substanzen die Ausfällung von Chinin, Cinchonin, Morphin, Strychnin, Brucin und Veratrin durch phosphormolybdänsaures Ammon, Kaliumquecksilberjodid und Tannin.

Die Wirkung des Gummis soll dabei nicht eine auflösende sein, sondern darin bestehen, dass die Niederschläge in der zähen Flüssigkeit suspendirt bleiben. Man muss deshalb, wie bereits üblich, Gummi und ähnliche Körper vor dem Anstellen specieller Reactionen entfernen, etwa durch Glühen oder durch Dialyse.

Ein Druckregulator für Siedepunktsbestimmungen, welchen Städel und Hahn construirt haben, ist in dieser Zeitschrift **18**, 574 besprochen worden. Eine Modification dieses Apparates hat nun W. Städel*) neuerdings beschrieben. Da sie von der früheren Form nur in Aeusserlichkeiten abweicht, so begnüge ich mich mit dem Hinweis auf die Originalabhandlung.

Registrirapparat für Gasentwicklungen oder Absorptionen. P. Regnard**) hat speciell, um Respirations- und Gährungsvorgänge genauer verfolgen zu können, einen ziemlich complicirten Apparat construirt, welcher die zu verschiedenen Zeiten entwickelten Gasmengen selbstthätig registrirt. Ich kann hier nur auf denselben hinweisen.

Einen Apparat zur Reduction von gemessenen Gasmengen auf Normalzustand ohne Ablesung von Temperatur und Barometerstand hat Joseph Barnes***) beschrieben. Derselbe besteht in einer Glaskugel, welche nach oben in eine Capillarröhre, nach unten in ein mit einer Eintheilung versehenes weiteres Rohr übergeht. Nachdem man den Inhalt der Kugel und der Röhre bis zu jedem Theilstrich ein für allemal bestimmt hat, bringt man in die Kugel einen Tropfen Wasser, so dass die Luft darin feucht ist, und taucht das eingetheilte Rohr in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder ein. †) Durch Heben oder Senken kann man nun die in der Kugel befindliche Luftmenge so

*) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **2**, 390.

) Comptes rendes **95, 77.

***) Journ. of the chem. soc. **39**, 463.

†) Ein auf den Cylinder aufgesetzter, nicht luftdicht schliessender Kork, durch dessen Bohrung die eingetheilte Röhre geschoben wird, dient dazu, die Röhre in jeder beliebigen Stellung festhalten zu können.

reguliren, dass sie, auf 0° und 760 *mm* reducirt, in trockenem Zustande 25 *cc* einnehmen würde. In dieser Stellung der Kugel verschliesst man das Capillarrohr durch etwas geschmolzenes Wachs und hat nun den Apparat zum Gebrauche fertig. Bei der Anwendung lässt man ihn dieselbe Temperatur annehmen wie die unter Atmosphärendruck gemessene Gasmenge, deren Volum im Normalzustand man wissen will, und stellt nun die Kugel so ein, dass das Quecksilber in der eingetheilten Röhre dasselbe Niveau hat, wie in der cylindrischen Quecksilberwanne. Das jetzt abgelesene, von der Luft in dem Apparate eingenommene Volumen (v) würde bei Normalzustand 25 *cc* betragen, also hat man, wenn das zu reducirende Gasvolum V ist, das Verhältniss:

$$v : 25 = V : x \text{ oder}$$

$$x = \frac{V}{0{,}04 \,.\, v}.$$

Um zu zeigen, in wie weit der Apparat richtige Zahlen liefert, führt der Verfasser folgende drei Beispiele an:

	1	2	3
Abgelesenes Volumen des Gases in feuchtem, nicht normalem Druck- und Temperaturzustande	100	100	100
Volumen des trocknen Gases im Normalzustand, durch Rechnung gefunden .	94,68	90,54	91,01
Volumen des trocknen Gases im Normalzustand nach Angabe des Apparates .	94,38	90,37	90,72

Ein automatischer Gasverschluss, welchen H. Michaelis*) empfiehlt, hat zum Zweck, selbstthätig zu einer bestimmten Zeit den Hahn einer Gasleitung zu schliessen. Der Apparat besteht aus einer Weckeruhr, durch welche die Gasleitung hindurch geführt ist, und deren Weckervorrichtung, sobald sie ausgelöst wird, den Abschluss des Hahns bewirkt, indem sich die Drehung des Weckerrades auf den Hahn überträgt.

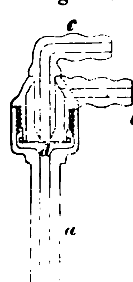
Eine Verbesserung an Wassertrockenschränken mit Gasheizung hat Eduard Seelig**) angegeben. Sie hat den Zweck, ein Verdampfen des Wassers zu verhüten und den Gasverbrauch auf das nothwendige Minimum zu beschränken. Um dies zu erreichen, darf der das Wasser

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **15**, 1397.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14, 1814. Ueber die Trockenschränke des Verfassers vergl. diese Zeitschrift **18**, 576.

enthaltende Mantelraum nur eine Oeffnung haben. In diese wird die in Fig. 21 abgebildete Vorrichtung mittelst eines die Röhre a umgebenden Stopfens eingesetzt. Die Röhre b steht mit der Gasleitung, die Röhre c mit der Lampe in Verbindung. Die Röhre a ist oben erweitert und durch eine Kautschukmembran d geschlossen. Dadurch wird zunächst ein Verdampfen des Wassers unmöglich gemacht, da das Wasser ja nun gar nicht mehr in Berührung mit der äusseren Luft ist, sondern sich in einem völlig geschlossenen Raume befindet. Sobald die Spannung des Wasserdampfes in dem Apparate höher wird, als sie beim Einsetzen der Vorrichtung war, wölbt sich die Membran d nach oben, schliesst Rohr c ab und vermindert so das Zuströmen von Gas zu der Lampe. Damit diese nicht ganz ausgelöscht wird, hat c, wie das bei allen Thermoregulatoren üblich ist, eine kleine seitliche Oeffnung, durch die der Lampe immer etwas Gas zufliessen kann.

Fig. 21.



Man erkennt leicht, dass, wenn man den Apparat erst dann fest einsetzt, wenn das Wasser wirklich im Sieden ist, man bei möglichst kleinem Gasverbrauch und ohne Verdampfen von Wasser den Apparat beliebig lange auf der Siedetemperatur des Wassers erhalten kann.

Eine Modification des Erdmann'schen Schwimmers hat A. Gawalowski*) angegeben. Bei derselben ist anstatt der gewöhnlich nur aus einem eingeätzten Ring bestehenden Marke ein schwarzer Papierstreifen im Innern des Schwimmkörpers angeklebt. Die Stellung des oberen Randes dieses Streifens wird abgelesen, was mit sehr grosser Schärfe geschehen kann.

Von der Absorption des Wasserstoffes durch Palladium empfiehlt Tschirikoff**) Gebrauch zu machen, um bei Reactionen in zugeschmolzenen Röhren, bei denen sich Wasserstoff bildet, dieses Gas wegzunehmen und eventuell seine Menge zu bestimmen.

Das mit Wasserstoff gesättigte Palladium gibt beim Erhitzen so reines Gas ab, dass der Verfasser vorschlägt, das zu gasanalytischen Zwecken nöthige Wasserstoffgas in dieser Weise darzustellen.

Zur Darstellung von Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur empfiehlt A. Guyard***) übermangansaures Kali mit concentrirter Salpeter-

*) Briefliche Mittheilung.

) Bulletin de la société chimique de Paris **38, 171.

***) Moniteur scientifique [3. Sér.] **12**, 781.

säure zu übergiessen. Es bildet sich salpetersaures Kali und freie Uebermangansäure, welche sofort in Mangansuperoxyd und Sauerstoff zerfällt. Man erhält so einen ganz gleichmässigen Sauerstoffstrom. Nachdem derselbe bei gewöhnlicher Temperatur aufgehört hat, kann man durch Eintauchen des Gefässes in heisses Wasser nochmals einen Sauerstoffstrom erhalten, man bekommt aber jetzt nur noch $^1/_5$ der schon in der Kälte frei gewordenen Menge.

Aus dem Rückstand kann man durch Filtriren und kurzes Auswaschen ganz reines Mangansuperoxyd erhalten.

Mit Salzsäure und Flusssäure ausgewaschene Filter. P. Townsend Austen*) hat vor einiger Zeit vorgeschlagen um völlig aschenfreie Filter herzustellen, dieselben ausser mit Salzsäure auch noch mit Flusssäure auszuziehen. Die Firma Carl Schleicher und Schüll in Düren bringt neuerdings geschnittene, nach dieser Methode behandelte Filter in den Handel, die so gut wie völlig aschenfrei sind. Nach den im hiesigen Laboratorium, sowie nach den von Dr. Caspary in Düren ausgeführten Bestimmungen beträgt nämlich der Aschengehalt je eines Filters

bei einem Durchmesser von	5,5	7	9	11	12,5	15 *cm.*
in Grammen	0,00004	0,00007	0,00011	0,00017	0,00021	0,00025.

Man kann demnach die Filterasche selbst bei genauen Analysen unberücksichtigt lassen. Die Dichtigkeit und Festigkeit des Papiers scheint durch das Auswaschen nicht vermindert zu werden.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Ueber das elektrolytische Verhalten des Thalliums, Indiums, Vanadiums, Palladiums, Molybdäns, Selens und Tellurs hat Ludwig Schucht**) Mittheilungen gemacht.

Nach seinen Versuchen scheidet sich das Thallium unter der Einwirkung des Stromes aus der freie Säure enthaltenden schwefelsauren oder salpetersauren Lösung nicht ab; desgleichen ist die Fällung einer neutralen Lösung in Folge der frei werdenden Säure eine unvollständige.

Aus der ammoniakalischen Lösung desselben Metalls schlägt sich unter starker Gasentwickelung an der negativen Elektrode metallisches

*) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 582.

) Berg- und Hüttenmännische Zeitung **39, 121.

Thallium von bleigrauer Farbe und an der positiven schwarzbraunes Thalliumoxyd nieder; ganz in derselben Weise verläuft die Ausfällung in mit Kalilauge übersättigter Thalliumlösung. Die Abscheidung ist in alkalischer Lösung eine vollständige.

Das Indium unterwarf der Verfasser in schwefelsaurer Lösung der Elektrolyse. Es scheidet sich als bläulich weisses Metall an der negativen Elektrode ab.

Auch aus organische Säuren enthaltenden Lösungen fällt das Indium unter starker Gasentwickelung schön und äusserst fest haftend nieder.

Das Verhalten des Vanadiums studirte Schucht, indem er Vanadiumchlorid in salzsäurehaltigem Wasser löste und elektrolysirte. Es trat keine Fällung ein; die blaue Farbe der Lösung wurde in Grün und in Violett umgewandelt, die Vanadinsäure zu Vanadinoxydul reducirt.

Um die Eigenschaften des Palladiums festzustellen, wurde die wässerige Lösung des salpetersauren Palladiumoxyduls mit wenigen Tropfen Salpetersäure angesäuert. Sofort nach Schliessung des Stromes schied sich ein broncefarbener Beschlag auf der negativen Elektrode ab, welcher in dem Maasse, wie die Fällung vorschritt, immer dunkler bis endlich schwarz wurde. Am positiven Pol bildete sich gleichzeitig wenig Oxyd von röthlicher Farbe.

Aus alkalischen Palladiumoxydullösungen war die Fällung des Palladiums eine bedeutend langsamere; die Bildung von Oxyd trat gleichfalls auf.

Unter der Einwirkung des Stromes schlägt sich nach Schucht aus der ammoniakalischen Lösung der Molybdänsäure das Molybdän*) als Molybdänoxydul nieder. Es erscheinen am negativen Pole zuerst Farbenringe, die, dichter werdend, eine tief blauschwarze Farbe annehmen. Die zuerst entstehende blaue Fällung soll hierbei molybdänsaures Molybdänoxyd, die dann sich bildende grüne Oxyd und schliesslich die schwarze Oxydul sein.

Die Fällung erfolgt unter sehr starker Gasentwickelung und ist eine vollständige, wie die Prüfung mit Phosphorsäure lehrt. Der Beschlag haftet äusserst fest.

Aus saurer Lösung tritt keine Fällung ein; aus durch Molybdänsäure saurer Lösung von molybdänsaurem Ammon ist die Abscheidung eine unvollständige.

---

*) Vergl. hierzu Edgar F. Smith, American Chemical Journal **1**, 329; diese Zeitschrift **21**, 260.

Das Selen*) wird durch den Strom aus saurer, wie aus alkalischer Lösung anfangs hell braunroth, dann immer dichter und dunkler am negativen Pole abgeschieden; die Fällung ist in beiden Fällen eine vollständige.

Da der Selenbeschlag auf dem Platinconus nicht sehr fest haftet, verfährt Schucht zur elektrolytischen Bestimmung des Selens folgendermaassen:

Man setzt dem durch Kochen mit Salpetersäure oxydirten Selen eine Salzlösung hinzu, deren Metall durch den Strom in fester Form niedergeschlagen wird und so eine fest haftende Abscheidung des Selens bewirkt. Am besten eignet sich hierzu eine Kupferlösung; es scheidet sich dann der Niederschlag stahlfarben ab, sofern derselbe beide Elemente in ungefähr gleichen Mengen enthält.

Hierbei überzieht sich nach mehreren Stunden der positive Pol mit einem dunklen Beschlage, welcher sich mit gelber Farbe in Salzsäure löst; dem Verfasser scheint diese Fällung durch Selenwasserstoff verursacht zu werden.

Das Tellur verhält sich, nach Schucht, dem Selen ähnlich, nur erfolgt die Reduction durch Elektrolyse weit leichter.

Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden bei verschiedener Temperatur liegt von H. Precht und B. Wittjen**) eine ausführliche Abhandlung vor, deren Einzelheiten sich nicht im Auszug wiedergeben lassen. Ich begnüge mich daher, auf dieselbe zu verweisen.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Thonerde verfährt M. A. von Reis***) in folgender Weise:

Die Lösung der Thonerde wird zur Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak versetzt, mit Essigsäure schwach angesäuert, zum Sieden erhitzt und etwas Chlorcalcium zugefügt. Arbeitet man mit einer Schwefelsäure enthaltenden Lösung, so ist die Chlorcalciummenge so zu bemessen, dass kein Niederschlag in Folge sich ausscheidenden schwefelsauren Kalks entsteht. Man setzt nun nach und nach eine titrirte Lösung von oxalsaurem Ammon hinzu, während man die Flüssigkeit im Sieden erhält, und beobachtet, wann eine deutliche Trübung eintritt, welche das

*) Vergl. diese Zeitschrift **11**, 9.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14, 1667.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14**, 1176.

Ende der Reaction anzeigt. Drei Aequivalente verbrauchtes oxalsaures Ammon zeigen ein Aequivalent Thonerde an.

Zur Bestimmung des Chroms als Chromoxyd. Aug. Souchay*) hat gezeigt, dass, wenn man das Chromoxydhydrat mit Ammoniak in Glasgefässen fällt, sich stets zu hohe Resultate ergeben.

Th. Willm**) bestätigt nun die Angaben Souchay's. Er erhielt bei Fällung mit Ammoniak oder Schwefelammonium Werthe, die, auf Chromoxyd berechnet, bis 6 % zu hoch waren. Diese Differenzen stammten lediglich, wie sich der Verfasser überzeugte, von der Anwendung von Glasgefässen, resp. Verunreinigung des Niederschlages durch Bestandtheile des Glases, welch' letztere aber nicht nur an und für sich eine Gewichts-Vermehrung bedingen, sondern überdies die Ursache sind, dass beim Glühen des Chromoxyd-Niederschlages ein Theil desselben sich auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs oxydirt. Die Hauptrolle fällt hierbei dem Kalk zu, welcher sich nach dem Glühen theilweise als Chromat vorfindet.

Ein Verfahren, Chrom als phosphorsaures Chromoxyd zu bestimmen, theilt Ad. Carnot***) mit. Aus der schwach sauren Lösung eines Chromsalzes, welcher man phosphorsaures Alkali und essigsaures Natron zusetzt, schlägt sich beim Kochen alles Chrom als phosphorsaures Chromoxyd nieder. Diese Fällung gelingt sowohl unter Anwendung der grünen, als auch der violetten Salze, der Chlorverbindungen, der Sulfate und der Acetate, aber nicht der Oxalate. Liegt kein Chromsalz, sondern ein chromsaures Alkali vor, so muss man ausser phosphorsaurem und essigsaurem Natron der angesäuerten Lösung unterschwefligsaures Natron zufügen und ungefähr eine Stunde lang die Flüssigkeit im Kochen erhalten. Es scheidet sich dann auch in diesem Fall sämmtliches Chrom als phosphorsaures Chromoxyd ab, doch ist dem Niederschlag etwas Schwefel beigemengt.

Das gefällte phosphorsaure Chromoxyd hat eine grüne Farbe und entspricht, bei 100° C. getrocknet, der Zusammensetzung $Cr_2O_3, PO_5 + 6 HO$. Es kann mit heissem Wasser, in dem es nahezu unlöslich ist, ausgewaschen werden; statt dessen wendet man besser zuerst eine heisse Lösung von essigsaurem, dann eine solche von salpetersaurem

*) Diese Zeitschrift **4**, 66.

) Chem. Centralbl. [3. F.] **11, 615.

***) Bull. de la Société chim. de Paris **37**, 482.

Ammon an. Beim Glühen gibt der Niederschlag sein Wasser ab, wird grau und ist dann nach der Formel Cr_2O_3, PO_5 zusammengesetzt.

Eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Chroms und des Mangans neben Eisenoxyd und Thonerde hat Ed. Donath*) mitgetheilt. Lässt man in eine mit kohlensaurem Natron und etwas Natronlauge stark alkalisch gemachte und fast zum Kochen erhitzte Lösung von bekanntem Gehalt an übermangansaurem Kali eine neutrale Chromoxydlösung einfliessen, so wird das Chromoxyd sofort in Chromsäure übergeführt, während sich Mangansuperoxydhydrat ausscheidet:

$$Mn_2O_7 + Cr_2O_3 = 2\,CrO_3 + 2\,MnO_2.$$

Der Endpunkt, der vollständige Verbrauch des übermangansauren Kalis, soll sich daran erkennen lassen, dass die über dem rasch und gut sich absetzenden, braunen Niederschlage stehende Flüssigkeit die rein gelbe Farbe alkalischer Chromatlösungen ohne den geringsten Stich in's Gelblichrothe zeigt.

Die Gegenwart selbst grösserer Mengen Eisenoxyd und Thonerde in der das Chrom enthaltenden Lösung beeinträchtigt nach den Versuchen des Verfassers die Anwendbarkeit der Methode nicht, da die heiss gefällten Hydrate sich mit dem gebildeten Mangansuperoxydhydrat rasch zu Boden setzen.

Die volumetrische Bestimmung des Mangans**) führt Donath in ähnlicher Weise wie die eben besprochene des Chroms aus.

Er lässt zu dem Behufe in die heisse, mit kohlensaurem Natron stark alkalisch gemachte Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt die neutrale Lösung des Mangansalzes einfliessen. Es bildet sich dann sofort ein Niederschlag, der sowohl das Mangan des Permanganates, als auch des Mangansalzes enthält, nach der Gleichung: $3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2$. Der Endpunkt ist als erreicht zu betrachten, wenn die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, also nicht mehr den geringsten Stich in Rosa besitzt. Auch in diesem Falle soll die Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde neben Mangan ohne Einfluss sein.

Zur volumetrischen Bestimmung des Zinks mit Ferrocyankalium.***) Nach den Angaben M. Galletti's †) muss man vor der Titration des

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14,** 982.

) Vergl. C. G. Särnström, diese Zeitschrift **22, 84.

***) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **4,** 213; **8,** 135; **13,** 379 und **14,** 189.

†) Diese Zeitschrift **8,** 138.

Zinks mittelst Ferrocyankaliums das Mangan aus der Lösung entfernen, während nach C. Fahlberg *) die Gegenwart von Mangan ohne störenden Einfluss ist.

Robert W. Mahon **) hat nun auf's Neue das Verhalten einer salzsauren, Mangan und Zink enthaltenden Lösung gegen Ferrocyankalium unter den bei obigem Verfahren gegebenen Bedingungen einer Prüfung unterworfen. Er fand, dass, entgegen den Angaben Fahlberg's, Zink und Mangan durch Ferrocyankalium niedergeschlagen werden, und dass auch ein vermehrter Säurezusatz nicht im Stande ist, die Fällung des Mangans zu verhindern.

Soll daher in manganhaltigen Zinkerzen das Zink maassanalytisch mit Ferrocyankalium bestimmt werden, so empfiehlt Mahon die nach Entfernung der Metalle der fünften und sechsten Gruppe und des Eisens sich ergebende ammoniakalische Lösung mit Essigsäure deutlich anzusäuern, zur Trennung des Zinks von Mangan mit Schwefelwasserstoff zu fällen, den Niederschlag von Schwefelzink gut auszuwaschen und dessen salzsaure Lösung zur Titration zu verwenden.

Zur Bestimmung von Kobalt und Nickel halbirt E. Fleischer***) die vorliegende Lösung und fällt in jeder der Hälften die Metalle durch Kochen mit unterchlorigsaurem Natron oder Natronlauge und Brom als Sesquioxyde. Den Niederschlag der einen Hälfte bringt er in eine mit Schwefelsäure versetzte, überschüssige Eisenoxydulsalzlösung, misst den Ueberschuss mit Chamäleonlösung zurück und erfährt so die Gesammtmenge der Sesquioxyde des Kobalts und des Nickels; den Niederschlag der anderen Hälfte kocht er mit Ammoniak, wodurch alles Nickeloxyd zu Nickeloxydul reducirt wird und grösstentheils in Lösung übergeht, während Kobaltoxyd unverändert bleibt und nunmehr in oben erwähnter Weise gleichfalls maassanalytisch bestimmt werden kann.

Ed. Donath†) weist darauf hin, dass die Reduction des Nickeloxyds durch Ammoniak nicht rasch und sicher vor sich geht, und modificirt deshalb das Verfahren Fleischer's auf Grund folgender Thatsachen:

Versetzt man eine Kobaltlösung mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge und Jod und bringt zum Kochen, so wird das Kobaltoxydulhydrat

*) Diese Zeitschrift **13**, 380.

) American Chemical Journal **4, 53.

***) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **2**, 48. — Diese Zeitschrift **10**, 219.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **12**, 1868.

ebenso vollständig in Kobaltoxyd übergeführt, wie unter Anwendung von Brom; Nickeloxydulhydrat hingegen wird, in gleicher Weise mit Kalilauge und Jod behandelt, nicht verändert. Demgemäss fällt man in der einen Hälfte der Nickel und Kobalt enthaltenden Lösung beide Metalle durch Kochen mit Kalilauge und Brom als Sesquioxyde, in der anderen Hälfte aber nur das Kobaltoxyd als Sesquioxyd durch Kochen mit Kalilauge und Jod,*) welches letztere auch durch eine gesättigte Lösung von Jod in Jodkalium ersetzt werden kann.

Die Bestimmung des Gehaltes der beiden Niederschläge an Sesquioxyd führt Donath jodometrisch aus, indem er die Niederschläge in einem entsprechenden Apparate mit Salzsäure kocht, das sich entwickelnde Chlor in Jodkaliumlösung auffängt und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Normal-unterschwefligsaurem Natron titrirt.

Da ein Aequivalent Jod zwei Aequivalenten Kobalt oder Nickel entspricht, die Aequivalentgewichte der letzteren aber gleich, nämlich 29,5 sind, so zeigt die Differenz der bei beiden Titrationen verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-unterschwefligsauren Natrons mit 0,0059 multiplicirt das Gewicht des Nickels, die im zweiten Fall — bei der Fällung mit Kalilauge und Jod — erforderliche Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-unterschwefligsauren Natrons, gleichfalls mit 0,0059 multiplicirt, das Gewicht des Kobalts an.

Zur Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt empfiehlt Thomas Moore,**) wenn eine freie Säure enthaltende Lösung vorliegt, diese einzudampfen und den Rückstand mit Wasser aufzunehmen. Er versetzt dann mit einer hinreichenden Menge schwefelsauren Ammoniaks, verdünnt auf ungefähr 150 *cc* und fügt unter Umschütteln einen Ueberschuss von Oxalsäure zu. Die Flüssigkeit muss dann klar bleiben; entsteht ein Niederschlag, so ist derselbe durch weiteren Zusatz von schwefelsaurem Ammon wieder in Lösung überzuführen. Man fällt nun mit überschüssigem Ammoniak, erhitzt wenige Minuten gelinde, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser aus. Das

*) Man setzt hierbei so lange bei gewöhnlicher Temperatur Jod zu der alkalischen Flüssigkeit, als die Farbe des Niederschlags noch dunkler wird, und bringt erst dann zum Kochen. Es ist ferner zu beachten, dass man bei Vorwalten des Nickels die Lösung in verdünntem Zustande anwendet, da sonst das Nickeloxydulhydrat das Kobaltoxydulhydrat umhüllen und dessen Ueberführung in Oxyd verhindern könnte.

) Chem. News **44, 76.

Filtrat soll sämmtliches Nickel und Kobalt enthalten, und können die Metalle nach Zufügen weiteren schwefelsauren Ammons — zur Herabminderung des Leitungswiderstandes — elektrolytisch abgeschieden werden.

Der Verfasser theilt folgende Beleganalysen mit:

Angewandt.		Gefunden.
Fe	Ni	Ni
0,7500 *g*	0,0753 *g*	0,0755 *g*
0,2500 »	0,1507 »	0,1505 »

Ueber das Verhalten der Galliumsalze *) macht Lecoq de Boisbaudran **) Mittheilungen. Seine Versuche ergaben, dass die Trennung des Kupfers vom Gallium gelingt, sofern man die Abscheidung des Kupfers als Schwefelkupfer in salzsaurer Lösung vornimmt, hingegen nicht in essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung.

Schwefelmangan und Schwefeleisen reissen Gallium in beträchtlicher Menge mit nieder, desgleichen Schwefelsilber, wenn es aus ammoniakalischer Lösung gefällt wird.

Schwefelarsen kann aus salzsaurer Lösung frei, aus essigsaurer Lösung nicht frei von Gallium niedergeschlagen werden.

Die Fällung der Galliumsalze durch Ammoniak oder Schwefelammonium wird durch den Zusatz von Weinsteinsäure verhindert. Sind jedoch neben Gallium Eisen und Mangan vorhanden, so reissen auch bei Gegenwart von Weinsteinsäure die mit Schwefelammonium gefällten Sulfüre Gallium mit nieder.

Lässt man eine neutrale Lösung von Galliumalaun in verschlossenen Flaschen oder zugeschmolzenen Röhren mehrere Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich ein weisser, in verdünnter Schwefelsäure selbst beim Erwärmen nur wenig, in Salzsäure leichter löslicher Niederschlag, welcher aus einem basischen Salz besteht. Eine neutrale Lösung des Sulfats verhält sich ebenso.

Fällt man Kalk oder Eisenoxyd in einer Galliumsalze enthaltenden Lösung kalt oder heiss mit Kalilauge, so geht stets eine beträchtliche Menge Gallium mit in den Niederschlag ein.

In der salzsauren Lösung eines Galliumsalzes erzeugt Ferrocyankalium einen Niederschlag, dessen Unlöslichkeit durch Zusatz von concentrirter Salzsäure gesteigert wird. Der Verfasser empfiehlt daher,

*) Vergl. diese Zeitschrift **16**, 239.

) Compt. rend. **93, 815.

der zu prüfenden Flüssigkeit ein Viertel bis ein Drittel ihres Volumens an concentrirter Salzsäure zuzusetzen. Der entstehende, sehr voluminöse Niederschlag ist mehr oder weniger blau gefärbt durch Spuren von gebildetem Berlinerblau; er filtrirt gut, wenn man ihn einige Zeit absitzen lässt, und kann mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden. Weinsteinsäure und selbst beträchtliche Mengen von Thonerdesalzen verhindern das Eintreten der Reaction nicht.

Zur Beurtheilung der Empfindlichkeit dieser Reaction führt Lecoq de Boisbaudran an, dass eine wässerige Lösung, welche $^3/_{1000}$ Gallium enthält, mit Ferrocyankalium keine Trübung gibt, dass aber wohl ein dicker Niederschlag entsteht, wenn man zu der Flüssigkeit ein Drittel ihres Volumens an concentrirter Salzsäure fügt. In salzsaurer Lösung bringt Ferrocyankalium bei einem Gehalt von $^1/_{115000}$ an Gallium noch deutliche Trübung nach wenigen Minuten hervor, und selbst $^1/_{175000}$ lässt sich als Trübung nach ein- bis zweistündigem Stehen erkennen.

Zum Nachweis äusserst minimaler Galliummengen filtrirt der Verfasser den Niederschlag, welcher auf Zusatz von wenigen Tropfen Ferrocyankalium nach mehreren Tagen entsteht, ab, wäscht ihn mit verdünnter Salzsäure aus, verascht das Filter, schmelzt den Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali, löst die Schmelze in Wasser, übersättigt mit Ammoniak und kocht längere Zeit. Den sich ausscheidenden Niederschlag sammelt er auf einem Filter, löst ihn in Salzsäure, concentrirt die salzsaure Lösung bis auf einen einzigen Tropfen und prüft spectralanalytisch. Nach diesem Verfahren soll es gelingen, Gallium in der Verdünnung $^1/_{205000}$ nachzuweisen.

Ist in einer durch Essigsäure sauren Lösung wenig Gallium und viel essigsaures Natron oder Ammon vorhanden, so entsteht beim Kochen kein oder fast kein Niederschlag von Gallium. Versetzt man dagegen eine verdünnte, saure Lösung von essigsaurem Galliumoxyd mässig mit essigsaurem Ammon, so schlägt sich bei Siedhitze weitaus die grösste Menge des Galliumoxyds nieder, doch enthält das Filtrat immerhin noch deutlich nachweisbare Spuren, welche sich aber auch durch Uebersättigen mit Ammoniak und fortgesetztes Kochen nicht vollständig niederschlagen lassen.

Eine verdünnte, saure Lösung von Galliumchlorid wird durch eine saure Lösung von essigsaurem Ammon in der Kälte nicht gefällt, wohl aber eine concentrirte.

Aus den salzsauren, salpetersauren und schwefelsauren Salzen lässt

sich alles Gallium als Galliumoxyd abscheiden, wenn man sie mit Ammoniak übersättigt und längere Zeit kocht. Diese Fällung wird durch die Gegenwart von Salzen der fixen Alkalien mit starken Säuren nicht beeinträchtigt.

Wenn die galliumhaltige Lösung organische Substanzen enthält, wie sie sich beim Behandeln von Papierfiltern mit kochendem Königswasser bilden, so lässt sich doch das Gallium sowohl durch Uebersättigen mit Ammoniak, als auch durch die Carbonate des Baryts und Kalks vollständig niederschlagen.

Ist neben Gallium Zink zugegen, so kann man wohl durch kohlensauren Baryt alles Gallium ausfällen, aber es geht gleichzeitig Zink in beträchtlicher Menge mit in den Niederschlag ein; dieser Missstand wird theilweise beseitigt, wenn man den kohlensauren Baryt durch kohlensauren Kalk ersetzt.

Um Gallium aus einer Eisenoxyd enthaltenden Lösung abzuscheiden, versetzt man die heisse, saure Lösung mit schwefligsaurem Natron zur Reduction der Eisenoxydsalze, dann mit kohlensaurem Natron bis fast zur vollständigen Sättigung der freien Säure und schliesslich mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kalk. Nach Aufhören der Gasentwickelung genügt kurzes Schütteln, um die Abscheidung des Galliumoxyds zu bewirken.

Eine volumetrische Bestimmung von Blei, Zink, Kupfer und Quecksilber ermöglicht C. A. M. Balling,*) indem er die Schwefelverbindungen dieser Metalle mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Natron durch längeres Kochen umsetzt. Bei den Schwefelverbindungen des Bleies, Zinks und Kupfers verfährt man zweckmässig so, dass man eine abgemessene Menge einer Silberlösung von bekanntem Gehalt anwendet und im Filtrate von dem gebildeten Schwefelsilber das überschüssige salpetersaure Silberoxyd mit Rhodankalium titrirt. Die Differenz der angewandten und der noch im Filtrate befindlichen Silbermenge ergibt die dem betreffenden Metall äquivalente. Liegt dagegen Schwefelquecksilber vor, so muss man das entstandene Schwefelsilber abfiltriren, gut auswaschen, in Salpetersäure lösen und dessen Silbergehalt maassanalytisch mit Rhodankalium feststellen, da eine Titration des salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd enthaltenden Filtrates falsche Resultate liefern würde.

*) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1881, p. 17. — Berg- und Hüttenmännische Zeitung **40**, 63.

Schon früher hat M. Websky*) auf die Umsetzung der Schwefelmetalle mit salpetersaurem Silberoxyd ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Metallen vor dem Löthrohr gegründet, indem er das Schwefelsilber abtrieb und aus dem erfolgenden Silberkorn die Menge des betreffenden Metalls berechnete.

Zur volumetrischen Bestimmung des Kupfers und des Bleies. Die Methode von Pelouze,**) welche das Kupfer in ammoniakalischer Lösung mit einer Schwefelnatriumlösung von bekanntem Wirkungswerth zu fällen vorschreibt, leidet an dem Uebelstande, dass es nur schwierig gelingt, den Endpunkt zu erkennen. Diesem Missstande suchten bereits Fr. Mohr***) und C. Künzel†) abzuhelfen, indem sie das ursprüngliche Verfahren modificirten.

Neuerdings empfiehlt nun Paul Casamajor, ††) die Grundlage Pelouze's beibehaltend, die Titration des Kupfers folgendermaassen auszuführen: Er versetzt die Kupferlösung in einer Porzellanschale mit überschüssiger alkalischer Seignettesalzlösung, †††) erhitzt beinahe zum Sieden und fügt so lange Schwefelnatrium zu, bis ein Tropfen keine Trübung mehr erzeugt. Bei kräftigem, wiederholtem Umrühren soll sich der Niederschlag von Schwefelkupfer zusammenballen und so vollständig zu Boden setzen, dass die überstehende Flüssigkeit klar erscheint und selbst die zuletzt eintretende, sehr schwache Trübung sich auf dem weissen Untergrund der vom Niederschlag frei bleibenden Seitenwand der Porzellanschale sicher erkennen lässt. Dasselbe Verfahren ist zu der Bestimmung des Bleies anwendbar, da schwefelsaures Bleioxyd in der alkalischen Seignettesalzlösung leicht löslich ist.

Zur Bestimmung des Kupfers als Kupferoxyd. Um das Kupfer als feinkörnigen, sich gut auswaschenden Niederschlag abzuscheiden, hat früher W. Gibbs§) empfohlen, die verdünnte, im Liter nicht mehr als 1 *g* Kupfer enthaltende Lösung mit kohlensaurem Alkali in geringem Ueberschuss zu versetzen und zur Erreichung vollständiger Fällung eine halbe Stunde lang zu kochen.

---

*) Bergwerksfr. [N. F.] **1**, Liefrg. 1.

**) Vergl. R. Fresenius, quantitative Analyse 6. Aufl., Bd. I., p. 338.

***) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 3. Aufl., p. 429.

†) Journ. f. prakt. Chem., **88**, 486. — Diese Zeitschrift **2**, 373.

††) Ann. de chim. et de phys. [5. sér.] **26**, 141.

†††) Bereitet durch Auflösen von 173 *g* Seignettesalz in 480 *cc* Natronlauge von 1,14 spec. Gew. und Auffüllen der resultirenden Lösung auf ein Liter.

§) Sillim. americ. Journ. [II] **44**, 213. — Diese Zeitschrift **7**, 258.

Um nun das andauernde Kochen wegen des damit verbundenen Zeitverlustes und unangenehmen Stossens der Flüssigkeit zu umgehen, fügt F. P. Dunnington*) zu der kochenden, verdünnten Kupferlösung nach und nach einen geringen Ueberschuss einer Lösung von kohlensaurem Natron und hierauf eine verdünnte Lösung von Aetznatron, bis der Niederschlag eine schwarze Farbe angenommen hat. Der so gefällte Niederschlag soll sich rasch zu Boden setzen und durch 5 bis 6malige Decantation mit kochendem Wasser vollkommen auswaschen lassen.

Dem Verfasser gelang es 2,5 *g* Kupferoxyd, welches nach dem besprochenen Verfahren gefällt worden war, unter Anwendung von 2 *l* Wasser in 70 Minuten auszuwaschen. Die mitgetheilten Analysen ergaben, auf den Gehalt an Kupfer berechnet, 100,13 und 100,16 %. Das Filtrat enthielt in keinem Fall mehr als 0,0002 *g* Cu.

Das specifische Gewicht des Quecksilbers ist nach den Versuchen von P. Volkmann**) bei 0° zu 13,5953 anzunehmen.

Einen Nachweis sehr kleiner Mengen Platin gründet Frederick Field***) auf die bekannte Thatsache, dass sich eine Lösung von Platinchlorid, mit Jodkalium im Ueberschuss versetzt, tief dunkelroth färbt. Der Verfasser hat die Empfindlichkeit dieser Reaction geprüft und gefunden, dass eine 0,0001 *g* Platin enthaltende Platinchloridlösung nach Zufügen eines Tropfens Jodkalium eine dunkel rosarothe Färbung annimmt. Bei einem Gehalt von 0,000001 *g* Platin brachte Jodkalium sofort keine Färbung hervor; nach einigen Minuten trat jedoch eine schwach rosarothe Färbung ein, die beim Stehen an Intensität zunahm. Als äusserste, mit Hülfe dieser Reaction nach mehrstündigem Stehen noch nachweisbare Menge bezeichnet Field 0,0000005 *g* Platin. Schwefelsäure schien bei starker Verdünnung keinen nachtheiligen Einfluss auszuüben, im Gegentheil ein Zusatz von ein bis zwei Tropfen Säure das Eintreten der Reaction zu befördern. Schwefelwasserstoff, schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron, schweflige Säure und Quecksilberchlorid zerstören die Färbung; ganz in derselben Weise wirkt Erhitzen der Flüssigkeit.

Zur quantitativen Bestimmung des Antimons benutzt A. Weller†)

*) Proceedings of the american chem. Society Bd. II., No. 4. — Berg- und Hüttenmännische Zeitung **38**, 411.

) Ann. d. Phys. u. Chemie **18, 221.

***) Chem. News **43**, 75.

†) Liebig's Annalen **213**, 364.

die Eigenschaft des Antimonpentachlorids in salzsaurer Lösung für je 1 Aequivalent Antimon 2 Aequivalente Jod aus Jodkalium abzuscheiden.

Zur Prüfung der Methode wurden abgewogene Mengen fein gepulverten Antimons*) in einem Kölbchen mit Hülfe von chlorsaurem Kali und concentrirter Salzsäure bei gelinder Wärme gelöst und das überschüssige Chlor durch stärkeres Erhitzen vollständig verjagt; selbst bei längerem Kochen soll kein bemerkenswerther Verlust an Antimon zu befürchten sein. Die Lösung des Antimonpentachlorids wurde dann mittelst salzsäurehaltigen Wassers in das Destillirkölbchen**) des bekannten Bunsen'schen Chlordestillationsapparates***) gebracht, ziemlich stark verdünnt und eine genügende Menge ganz reinen Jodkaliums zugefügt. Man vermeidet zweckmässig einen allzugrossen Ueberschuss von Jodkalium zuzusetzen, obgleich die Gegenwart selbst des Vierfachen der nothwendigen Menge die Genauigkeit der Resultate nicht beeinträchtigen soll. Das ausgeschiedene Jod wurde unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln †), insbesondere guter Abkühlung der Vorlage, in verdünnte Jodkaliumlösung überdestillirt und nach dem völligen Erkalten mit Hülfe von sehr verdünnter schwefliger Säure und Jodlösung von bestimmtem Gehalt in bekannter Weise ††) titrirt. Nach den Angaben des Verfassers erfordert die Destillation je nach der Menge des ausgeschiedenen Jods etwa 5 bis 10 Minuten Zeit, da die letzten Antheile des Jods von der Flüssigkeit etwas hartnäckig zurückgehalten werden. An der Entfärbung der Flüssigkeit im Kölbchen erkennt man das Ende der Operation, indem selbst bei Anwendung grösserer Mengen Antimon die zurückbleibende Lösung †††) nur schwach gelb gefärbt ist.

Das Verfahren Weller's eignet sich zur Bestimmung des Antimons in seinen Oxydationsstufen und den Verbindungen derselben, z. B. in antimonsauren Salzen, sowie zur Bestimmung von Antimonsäure neben Antimonoxyd. Da Antimonchlorür aus Jodkalium kein Jod abscheidet,

*) Das Antimon wurde aus metantimonsaurem Natron durch Reduction mit Terpentinölruss in einem mit Russ ausgefütterten Porzellantiegel dargestellt und mehrmals unter Zusatz von reinem Antimonoxyd umgeschmolzen.

**) Von ungefähr 120 *cc* Inhalt.

***) Vergl. R. Fresenius, quantitative Analyse 6. Aufl., Bd. I., p. 382 u. 476.

†) Bunsen, Liebig's Annalen **86**, 265; vergl. auch R. Fresenius, quantitative Analyse 6. Aufl., Bd. I., p. 382.

††) Vergl. R. Fresenius, quantitative Analyse 6. Aufl., Bd. I., p. 487 ff.

†††) Freies Jod lässt sich in derselben sofort nach Beendigung der Destillation nicht nachweisen.

so bestimmt man in letzterem Fall, einerseits ohne vorherige Oxydation durch Destillation der betreffenden Substanz mit Jodkalium und Salzsäure die Antimonsäure, andererseits nach vorhergegangener Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure mittelst derselben Methode den Gesammt-Antimongehalt.

Liegt ein schwefelhaltiges Antimonerz vor, welches natürlich keine anderen aus Jodkalium Jod abscheidenden Körper enthalten darf, so oxydirt man es, fällt die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum und bestimmt im Filtrate das Antimon in der oben beschriebenen Weise.

Zur Bestimmung des Antimons neben Zinn empfehlen E. F. Herroun*) und A. Weller**) dasselbe Verfahren, da nach ihren Versuchen Zinnsäure resp. Zinnchlorid in saurer Lösung nicht zersetzend auf Jodkalium einwirkt. Die Methode Herroun's unterscheidet sich insofern von der von Weller mitgetheilten, als er nicht wie dieser das frei werdende Jod überdestillirt, sondern direct mit unterschwefligsaurem Natron titrirt.

Selbstverständlich dürfen neben Zinn keine anderen Jod aus Jodkalium abscheidenden Körper, wie Arsensäure oder Eisenoxyd, zugegen sein.

Die von Weller angegebenen Beleganalysen müssen als durchaus zufriedenstellend bezeichnet werden.

Bezüglich des Nachweises der schwefligen Säure bemerkt B. Reinitzer,***) dass das von K. Bödeker angegebene Verfahren, um schwefligsaure Salze neben unterschwefligsauren mit Hülfe von Nitroprussidnatrium zu erkennen, in vielen der gebräuchlichen Handbücher und Tabellen der chemischen Analyse falsch angegeben werde. Letztere schreiben ein Ansäuern mit Essigsäure vor, während Bödeker ausdrücklich hervorhebt, dass die Reaction nur in neutraler oder Natriumbicarbonat enthaltender Lösung empfindlich sei.

Eine maassanalytische Methode zur Bestimmung der Borsäure gründet Edgar F. Smith†) auf folgende Reaction: Fügt man zu einer Boraxlösung eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul und weiter ein der Flüssigkeitsmenge gleiches Volumen Alkohol, so

*) Chem. News **45**, 101.

**) a. a. O.

***) Ber. d. österr. Ges. für chem. Ind. 1881, p. 107. — Chem. Centralbl. [3. F.] **12**, 465.

†) American Chemical Journal **4**, 279.

scheidet sich alle Borsäure als borsaures Manganoxydul, Mn O, 2 B O_3, in Form eines weissen, flockigen Niederschlags ab, welcher in der alkoholischen Flüssigkeit unlöslich ist.

Zur Ausführung und Prüfung der Methode benutzte der Verfasser folgende Lösungen von bekanntem Gehalt:

1) Eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul, welche in 10 *cc* 0,0600 *g* MnO, SO_3 enthielt;
2) eine Auflösung von übermangansaurem Kali, von welcher 18,5 *cc* 10 *cc* der unter 1) aufgeführten Lösung entsprachen;
3) eine Boraxlösung, die durch Auflösen von 10 *g* krystallisirtem Borax in einem Liter Wasser bereitet war.

Die Versuche führt Smith so aus, dass er zu 10 *cc* der Boraxlösung 10 *cc* der Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul setzt, ein der Flüssigkeitsmenge gleiches Volumen Alkohol zufügt, gut umrührt und zur vollständigen Abscheidung des borsauren Manganoxyduls ruhig stehen lässt. Nach einer halben Stunde filtrirt er den Niederschlag unter Anwendung eines Saugfilters rasch ab und wäscht ihn wiederholt mit Alkohol aus. Um nun die Menge des zur Fällung der Borsäure verbrauchten schwefelsauren Manganoxyduls kennen zu lernen, bestimmt er in dem alkoholischen Filtrate den noch vorhandenen Gehalt an schwefelsaurem Manganoxydul. Zu diesem Zweck dampft er das Filtrat in einer Porzellan- oder Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne ein,*) nimmt den Rückstand mit Wasser auf und titrirt nach J. Volhard,**) indem er Zinkvitriol zugibt, beinahe zum Kochen erhitzt und so lange Chamäleonlösung zufliessen lässt, bis die Flüssigkeit eine deutliche, bleibende, rosarothe Färbung zeigt.

Unter Berücksichtigung dass ein Mn O zwei B O_3 anzeigt, lässt sich dann leicht die vorhandene Borsäure berechnen.

Der Verfasser führt eine Reihe von Beleganalysen an; er fand im Borax als Mittel von 18 Versuchen 36,54 % Borsäure (Maximum 37,27, Minimum 36,16), statt der Rechnung entsprechend 36,60 %.

Um die Borsäure in einem unlöslichen borsauren Salz zu bestimmen, schmilzt Smith die fein gepulverte Substanz mit einer abgewogenen

*) Sollten sich hierbei bräunliche Flocken ausscheiden, so filtrirt man sie ab, löst sie in wenig Schwefelsäure, dampft die Lösung gleichfalls zur Trockne ein und vereinigt die Wasserlösung des Rückstandes mit der entsprechenden Hauptlösung.

) Liebig's Annalen **198, 318. — Diese Zeitschrift **20**, 282.

Menge reinen kohlensauren Natrons zusammen, zieht die Schmelze mit Wasser aus,*) filtrirt, setzt der Lösung so viel schwefelsaures Ammon zu, dass jedenfalls eine der abgewogenen Menge kohlensauren Natrons äquivalente Menge vorhanden ist, erwärmt, bis alles freie Ammoniak ausgetrieben ist und concentrirt. Der ausgeschiedene Niederschlag von Kieselsäure und Thonerde wird nun abfiltrirt, mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen und das Filtrat auf's Neue eingedampft. Die Lösung enthält jetzt nur noch borsaures und schwefelsaures Natron und eine geringe Menge schwefelsaures Ammon und kann direct zur Fällung der Borsäure mit einer abgemessenen Menge der Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul von bekanntem Gehalt und Alkohol versetzt werden. Nach halbstündigem Stehen filtrirt man das borsaure Manganoxydul ab, dampft das Filtrat und die alkoholischen Waschflüssigkeiten zur Trockne, verjagt die Ammonsalze durch Erhitzen und verfährt nun nach Volhard in oben beschriebener Weise.

Smith fand in 2 Sorten Turmalin folgenden Gehalt an Borsäure

nach seiner Methode	nach Marignac's**) Methode
9,70 %	10,00 %
6,55 und 6,32 %	6,80 %.***)

Das Volumgewicht der Bromwasserstoffsäure verschiedener Stärke hat J. Biel†) auf's Neue bestimmt. Er theilt folgende Tabelle für Bromwasserstofflösung von 15° C. mit:

Procentgehalt.	Spec. Gewicht.	Procentgehalt.	Spec. Gewicht.
1	1,0082	3	1,0230
2	1,0155	4	1,0305

*) Es ist angezeigt, den verbleibenden Rückstand durch nochmaliges Schmelzen mit kohlensaurem Natron auf Borsäure zu prüfen, da er sehr häufig noch geringe Mengen enthält. Hz.

) Diese Zeitschrift **1, 404. — R. Fresenius, quantitative Analyse 6. Aufl., Bd. I., p. 422.

***) Nach im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen enthält, wenn bei der Abscheidung der Borsäure nach Marignac's Methode schwefelsaure Alkalien zugegen sind, der sich ergebende Niederschlag ausser Magnesia und Borsäure auch Schwefelsäure, so dass in dem gewogenen Niederschlag ausser der Bestimmung der Magnesia auch die der Schwefelsäure erforderlich ist. Diesem Umstande mag es zuzuschreiben sein, dass Smith nach Marignac's Methode höhere Werthe fand. Hz.

†) Pharm. Journ. and Trans. 1882, p. 666. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 1090.

Procentgehalt.	Spec. Gewicht.	Procentgehalt.	Spec. Gewicht.
5	1,038	28	1,239
6	1,046	29	1,249
7	1,053	30	1,260
8	1,061	31	1,270
9	1,069	32	1,281
10	1,077	33	1,292
11	1,085	34	1,303
12	1,093	35	1,314
13	1,102	36	1,326
14	1,110	37	1,338
15	1,119	38	1,350
16	1,127	39	1,362
17	1,136	40	1,375
18	1,145	41	1,388
19	1,154	42	1,401
20	1,163	43	1,415
21	1,172	44	1,429
22	1,181	45	1,444
23	1,190	46	1,459
24	1,200	47	1,474
25	1,209	48	1,490
26	1,219	49	1,496
27	1,229	50	1,513

Zur indirecten Bestimmung des Chlors und Broms. Statt das Gemenge von Chlor- und Bromsilber durch Erhitzen im Chlorstrome in Chlorsilber oder weniger gut im Wasserstoffstrome in metallisches Silber überzuführen, empfiehlt Leonard P. Kinnicutt*) die Anwendung des galvanischen Stromes zur Reduction der gewogenen Silbersalze. Auf die Oberfläche des in dem Porzellantiegel geschmolzenen und wieder erstarrten Chlor-Bromsilbers legt er ein Platinblech, welches, in Verbindung mit einem Platindraht, ihm als negative Elektrode dient. Den Tiegel füllt er bis zu zwei Dritttheilen seines Inhalts mit verdünnter Schwefelsäure**) und lässt als positive Elektrode in die Schwefelsäure ein zweites Platinblech tauchen. Werden nun die Elektroden mit den

*) American Chemical Journal **4**, 22.

**) 1 Theil concentrirte Schwefelsäure und 3 Volumina Wasser.

entsprechenden Polen einer aus zwei Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie verbunden, so beginnt die Reduction an der negativen Elektrode. Die Umwandlung erfordert bei weniger als 1,5 *g* 12 Stunden, bei mehr 18 Stunden. Das Silber hat sich dann auf den Boden des Tiegels als poröse Masse abgesetzt. Die Elektroden werden jetzt herausgenommen, abgespritzt, die Flüssigkeit vorsichtig durch ein kleines Filter abgegossen und das metallische Silber durch Decantation ausgewaschen. Das Filter wird hierauf verascht, die Asche zu dem im Tiegel verbliebenen Silberschwamm gegeben und dieser über einer kleinen Flamme bis zum constanten Gewicht erhitzt.

Die nach dem besprochenen Verfahren ausgeführten Analysen lieferten sehr genaue Resultate.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zur Prüfung des Alkohols auf Fuselöl hat Jorissen*) vor kurzem vorgeschlagen den Alkohol mit farblosem Anilinöl und etwas Salzsäure zu versetzen, wodurch bei Anwesenheit von Fuselöl eine prachtvolle Rothfärbung eintritt.

K. Förster**) hat diese Reaction näher studirt und gefunden, dass sie durch das in dem rohen Fuselöl immer enthaltene Furfurol veranlasst wird. Zum Beweise schied er das Furfurol aus Amylalkohol rein ab und untersuchte seine Eigenschaften. In einer zweiten Abhandlung***) theilt Förster seine Untersuchungen über die Bildung des Furfurols, welches sich in gegohrenen Flüssigkeiten findet, mit. Es geht daraus hervor, dass dasselbe kein directes Product der Gährung ist, sich aber in gegohrenen Flüssigkeiten unter verschiedenen Umständen, namentlich durch Erwärmen, leicht bildet. Es findet sich deshalb auch häufig in den verschiedenen geistigen Getränken, namentlich den destillirten, oder auch in dem aus denselben abdestillirten Alkohol.

*) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 584.
) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15, 230.
***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 322.

enn in diesen Flüssigkeiten demnach die Reaction eintritt, so ist sie ch kein Beweis für die Anwesenheit von Fuselöl, oder gar für die ·rfälschung mit Fuselöl enthaltendem Alkohol. *)

Jorissen **) hat in einer Erwiderung auf die erste Abhandlung n Förster dessen Angaben als zutreffend bezeichnet, glaubt aber, ss sich trotzdem die Reaction benutzen lasse um einen Spiritus daraufı zu prüfen, ob er gut rectificirt ist, oder nicht. Für diesen speciellen reck dürfte sie wohl auch ganz geeignet sein, da sich auch nach ͻrster's Erfahrungen beim Rectificiren das Furfurol in dem Fuselöl sammelt. Es ist somit jedenfalls ein Spiritus, der die Reaction nicht igt, gut rectificirt.

Das Verhalten einiger organischen Verbindungen zu fuchsinhwefliger Säure hat Gustav J. Schmidt ***) studirt. Er besichtigte dabei zu untersuchen, ob die zuerst von H. Schiff beobhtete Reaction, dass Aldehyde eine durch schweflige Säure entfärbte ıchsinlösung violettroth färben, für alle, auch die höheren, Aldehyde, arakteristisch sei, und durch welche andere Körper etwa auch noch ıe solche Färbung verursacht werde. Das Reagens die »fuchsinhweflige Säure« stellt man am besten dar, indem man in eine vernnte Lösung eines Rosanilinsalzes so lange schweflige Säure einleitet, ; die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt ist. In verhlossenen Flaschen lässt sich die Flüssigkeit lange aufbewahren.

Die von dem Verfasser untersuchten Körper verhielten sich folndermaassen gegen das Reagens:

Acetaldehyd und Paraldehyd geben schon in Spuren eine tensive, rothviolette Färbung.

Propionaldehyd verhält sich ebenso.

Isovaleraldehyd und Oenanthaldehyd geben die Färbung was weniger leicht.

Chloral gibt sofort eine schöne Färbung, dagegen zeigt Chloralrdrat keine Reaction.

Butylchloral und ebenso Acroleïn geben nach einigem Schütln Violettfärbung.

*) Vergl. auch die Angaben von Nessler und Barth, diese Zeitschrift ꞁ, 39.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15, 574.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 1848.

Furfurol und Benzaldehyd rufen mit Leichtigkeit eine schön violette Färbung hervor.

Zimmtaldehyd, Furfuracroleïn und Furfurcrotonaldehyd geben zuerst eine intensiv gelbe Färbung, die bald in Violettroth übergeht.

Salicylaldehyd gibt eine schön rothviolette Färbung.

Bei Cuminaldehyd tritt dieselbe erst nach einigem Schütteln auf.

Ameisensäure zeigt keine Reaction.

Aceton gibt nach einigem Schütteln schon in geringer Menge eine violettrothe Farbe; dagegen rufen Acetophenon und Benzophenon dieselbe nicht hervor.

Von Zuckerarten wurden Traubenzucker, Lävulose, Laktose und Rohrzucker geprüft, alle gaben keine Färbung.

Von Alkoholen gaben Methyl- und Aethylalkohol nach einigem Schütteln schwache Violettfärbung, Propyl- und Isopropylalkohol eine kaum mehr wahrnehmbare Färbung. Die Alkohole mit höherem Kohlenstoffgehalt, die Glykole, die Phenole, sowie das Chinon zeigten keine Einwirkung auf das Reagens.

Es ergibt sich daraus, dass die Reaction für die Aldehyde im allgemeinen charakteristisch ist, dass aber auch noch einige andere, einfach zusammengesetzte, den Aldehyden nahestehende Verbindungen der Fettreihe ebenfalls die Färbung hervorrufen.

Ueber die Aldehydreaction mit ammoniakalischer Silberlösung hat B. Tollens*) in mehreren Abhandlungen folgende Mittheilungen gemacht. Die Empfindlichkeit der Reaction (Reduction des Silbers) wird durch die Gegenwart eines fixen Alkalis gesteigert und zwar empfiehlt sich zum Nachweis von Aldehyden folgende Mischung am meisten:

Man löse 3 *g* salpetersaures Silberoxyd in 30 *g* Ammoniak von 0,923 spec. Gew., ferner 3 *g* Aetznatron in 30 *g* Wasser, mische die beiden Lösungen und benutze sie nach einigen Tagen.

Das so bereitete Reagens bleibt, in einer Stöpselflasche im Dunkeln aufbewahrt, monatelang bis auf einen geringen, krystallinischen Silberabsatz klar, beim Erwärmen trübt es sich jedoch.

Da E. Salkowski**) darauf aufmerksam gemacht hat, dass sich

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 1950; **15**, 1635 und **15**, 1828; vom Verfasser eingesandt.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15, 1738.

in dieser Flüssigkeit unter Umständen Knallsilber bilden könne, so theilt Tollens mit, dass nach seinen Erfahrungen eine Bildung von Knallsilber nicht eintritt, wenn die Flüssigkeit vor Verdunstung geschützt ist, räth aber doch der Vorsicht halber lieber beide Bestandtheile getrennt aufzubewahren und erst vor dem Gebrauche zu mischen.

Setzt man zu einer mässig verdünnten Aldehydlösung einige Tropfen dieses Reagens', so entsteht je nach der Natur der Aldehydlösung eine schwarze oder graue Abscheidung, welche mehr oder weniger spiegelt, oder auch ein sehr schön glänzender Silberspiegel; in verdünnter Lösung tritt die Reaction erst nach einiger Zeit ein.

Ueber den Grad der Empfindlichkeit gibt folgende Zusammenstellung ein Bild.

Grad der Verdünnung	Zeit bis zum Beginn der Reaction	Reaction nach Aufbewahrung im Dunkeln
1:10*) 1:100	fast augenblicklich	Spiegel
1:1000	1/2—1/3 Minute	Spiegel
1:10000	5 Minuten	grau, gelbbrauner Spiegel, bräunlicher Niederschlag
1;100000	folgenden Tag beobachtet	brauner Niederschlag, Andeutung von Spiegel
1:250000	„ „ „	Graue Abscheidung
1:500000	„ „ „	Gelbgraue Abscheidung
1:750000	„ „ „	Gelbe Trübung
1:1000000	„ „ „	wenig trübe

Als von 250 *cc* der verdünntesten Flüssigkeit 5 *cc* abdestillirt wurden, zeigten dieselben beim Versetzen mit dem Reagens schon nach 10 Minuten eine deutliche, nach 30—40 Minuten eine starke Reaction.

Die mit Natron versetzte ammoniakalische Silberlösung wird auch durch andere Substanzen, z. B. Traubenzucker, Milchzucker etc., nicht aber durch Ameisensäure oder Rohrzucker **), in der Kälte reducirt.

Der Verfasser hat auch Versuche angestellt die Reaction zur quantitativen Aldehydbestimmung zu verwenden, doch sind dieselben bis jetzt noch nicht zum Abschluss gelangt.

*) Die Zahlen bedeuten *cc*.

**) Beim Erwärmen wird nach Salkowski (s. o.) auch der Rohrzucker reducirt.

Ueber in den Chinarinden vorkommende Alkaloide sind ausser den wirklich analytischen Abhandlungen, die bereits in den letzten Jahrgängen dieser Zeitschrift in der Abtheilung IV. 1. des Berichtes besprochen sind, und die sich auf die Prüfung und Bestimmung der bekannteren Chinaalkaloide beziehen, noch eine ganze Reihe von Publicationen erschienen, die theils neue in den Chinarinden entdeckte Alkaloide behandeln, theils die nähere (nicht direct analytische) Charakterisirung bereits länger bekannter Alkaloide bezwecken. Ich kann auf alle diese Abhandlungen hier im wesentlichen nur hinweisen.

Zunächst ist in der Frage ob Cinchonidin und Homocinchonidin verschieden oder identisch sind von Ad. Claus*) in mehreren Abhandlungen die Verschiedenheit in Abrede gestellt und von O. Hesse**) ebenfalls in mehreren Abhandlungen diese Verschiedenheit trotz der Arbeiten von Skraup***) und Claus aufrecht erhalten worden.

Ueber das Chinamin sind von O. Hesse†) und über das neben demselben vorkommende Conchinamin von O. Hesse††) und von A. C. Oudemans jr.†††) ausführliche Mittheilungen gemacht worden, die im wesentlichen ganz übereinstimmen und aus denen sich ergibt, dass die beiden Körper einander sehr ähnlich sind, beide die Zusammensetzung $€_{19} H_{24} N_2 Θ_2$ besitzen, gegen die meisten Reagentien dasselbe Verhalten zeigen, sich aber doch nicht in einander überführen lassen. Zu den gewöhnlichen Chinaalkaloiden, Chinin, Cinchonin etc., stehen die genannten Körper nicht in näherer Beziehung.

C. Forst und Chr. Böhringer haben bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Cinchonin, §) Cinchonidin §§) und Chinidin (Hesse's Conchinin) §§§) drei andere Alkaloidkörper erhalten, von denen der aus dem Cinchonin dargestellte schon früher als Cinchotin bekannt war. Den beiden anderen legten die Verfasser die Namen

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 2184; **14**, 413 und 1921.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14, 45, 1888 und 1890.

***) Vergl. über dessen Abhandlungen, sowie über die früheren von Hesse diese Zeitschrift **21**, 582.

†) Liebig's Ann. d. Chemie **207**, 288.

††) Liebig's Ann. d. Chemie **209**, 62.

†††) Liebig's Ann. d. Chemie **209**, 38.

§) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 436.

§§) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 1266.

§§§) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 1954.

Hydrocinchonidin und Hydrochinidin (Hydroconchinin) bei.*) Da diese Körper alle drei sich durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff von denen unterscheiden, aus welchen sie durch Behandlung mit übermangansaurem Kali entstanden, so schien den Verfassern die Bildung derselben nicht auf einem Oxydationsvorgange zu beruhen. In einer neuen Veröffentlichung **) weisen sie nun auch in der That nach, dass diese Annahme richtig ist. Die Körper sind den ursprünglichen (demnach nicht reinen) Alkaloiden beigemengt und werden bei der Behandlung mit Chamäleon deshalb erhalten, weil sie davon nur sehr schwer angegriffen werden, während die Hauptmasse leicht oxydirt wird. Forst und Böhringer nehmen demnach die erwähnten Körper als schon in den Rinden existirend an.

Auch O. Hesse***) hat gefunden, dass diese Körper und ebenso auch das Hydrochinin sich in den ihnen entsprechenden käuflichen gewöhnlichen Chinaalkaloiden häufig finden und unter Umständen bis zu 15 % derselben ausmachen. Für einen Theil derselben hat er auch nachgewiesen, dass sie wirklich in den Rinden existiren, glaubt aber doch, dass sie sich in ihrer Hauptmenge erst während der Darstellung der gewöhnlichen Chinaalkaloide aus diesen bilden.

Ueber zwei von diesen Körpern, das Hydrocinchonidin,†) welches er zuerst unter dem Namen Chinamidin††) kurz beschrieben hatte, und das Hydroconchinin (Hydrochinidin)†††) hat er ausserdem ausführlichere Mittheilungen gemacht. Hinsichtlich des ersten Körpers bestätigt er im wesentlichen die Angaben von Forst und Böhringer und acceptirt den von diesen gewählten Namen. In Bezug auf den zweiten Körper constatirt er namentlich, dass er mit dem von Forst und Böhringer dargestellten Hydrochinidin identisch ist, was diese beiden Autoren§) ebenfalls angenommen haben.

M. Arnaud§§) beschreibt unter dem Namen Cinchonamin ein neues, von ihm in einer Chinarinde gefundenes Alkaloid, welchem

*) Es empfiehlt sich dann der Gleichmässigkeit halber statt Cinchotin der Name Hydrocinchonin, den auch Hesse factisch gebraucht.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15, 519.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 854.

†) Liebig's Ann. d. Chem. **214**, 1.

††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 270.

†††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 3008.

§) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 1656.

§§) Comptes rendus **93**, 593.

dieselbe Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ zukommt wie dem Cinchotin und dem Hydrocinchonidin.

O. Hesse*) beschreibt in einer Abhandlung über die verschiedenen Arten der China cuprea und ihre Unterschiede von der eigentlichen Chinarinde ein Alkaloid, welches er früher für Aricin gehalten hat, das sich aber unter anderem durch seine Rechtsdrehung (Aricin ist linksdrehend) davon unterscheidet. Dagegen stimmt es so sehr mit dem von Arnaud beschriebenen Cinchonamin überein, dass Hesse es für identisch damit erklärt. Als wesentlichen Unterschied von seinen oben genannten beiden Isomeren führt der Verfasser an, dass es in saurer Lösung durch übermangansaures Kali leicht oxydirt wird.

In derselben Rinde fand Hesse zwei weitere Alkaloide, das Concusconin und Concusconidin, von denen ersteres die Hauptmenge des Alkaloidgehaltes ausmachte.

David Howard und John Hodgkin**) und gleichzeitig B. H. Paul und J. Cownley,***) sowie G. Whiffen***) erhielten aus einer China cuprea bezeichneten Rinde ein Alkaloid, welches sie Homochinin nennen, weil es dem Chinin gleich zusammengesetzt ist und ihm auch in seinen Reactionen ausserordentlich gleicht. Es unterscheidet sich von dem Chinin namentlich durch die äussere Form seiner Salze.

C. H. Wood und E. L. Barrett†) machen darauf aufmerksam, dass das Homochinin leicht mit einer Mischung von Chinin und Chinidin, welche aus Aether zusammen krystallisiren, verwechselt werden könne, stellen aber auf eine Entgegnung Howard's ††) die Existenz des Homochinins nicht in Zweifel. †††)

Auch O. Hesse§) bestätigt das Vorkommen des Homochinins in der China cuprea. Nach seinen Analysen hat es die Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. An derselben Stelle macht Hesse schliesslich auf das Vorkommen eines anderen Cincholin genannten Alkaloides aufmerksam, welches er nur in Chinin enthaltenden Rinden gefunden hat.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16**, 58.

) Journal of the chem. soc. **41, 66.

***) Pharm. Journ. and Transactions (3.) **12**, 497.

†) Chem. News **45**, 6.

††) Chem. News **45**, 21.

†††) Chem. News **45**, 34.

§) In seiner bereits oben citirten Abhandlung Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft z. Berlin **15**, 854.

Die Reactionen des Chinolins, welches als Ersatz des Chinins bereits eine grosse Anwendung gefunden hat, theilt Jul. Donath*) mit.

Chinolinsalz in wässriger Lösung wird durch Kalilauge milchig weiss gefällt. Der Niederschlag löst sich schwierig in einem Ueberschuss des Fällungsmittels, leicht in Aether, Benzin, starkem Weingeist, etwas schwieriger in Schwefelkohlenstoff, Choroform und Amylalkohol.

Kohlensaures Natron fällt ebenfalls Chinolin weiss, unter Entweichen von Kohlensäure; im Ueberschuss unlöslich.

Ammoniak erzeugt einen weissen, im Ueberschuss ziemlich leicht löslichen Niederschlag. Aehnlich verhält sich kohlensaures Ammon.

Jod in Jodkalium (7 Theile Jodkalium, 5 Theile Jod, 100 Theile Wasser) gibt einen rothbraunen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Reactionsgrenze 1 : 25000.**)

Phosphormolybdänsäure (10 Theile phosphormolybdänsaures Natron in 100 Theilen Wasser gelöst und mit Salpetersäure bis stark sauer versetzt) erzeugt in mit Salpeter- oder Salzsäure versetzter Chinolinsalzlösung einen gelblichweissen, in Ammon leicht und farblos löslichen Niederschlag. Reactionsgrenze 1 : 25000.

Pikrinsäure (1 Theil in 100 Theilen Wasser gelöst) gibt einen gelben, amorphen Niederschlag. Derselbe ist in Alkohol löslich, schwieriger in Salzsäure, leicht mit röthlichgelber Farbe in Kalilauge. Reactionsgrenze 1 : 17000.

Quecksilberchlorid (5 Theile in 100 Theilen Wasser) gibt einen weissen, flockigen, sich rasch setzenden Niederschlag, der sich in Salzsäure leicht, in Essigsäure schwieriger löst. Aus verdünnten Lösungen entstehen Krystallnädelchen. Reactionsgrenze 1 : 5000.

Kaliumquecksilberjodid (5 Theile Jodkalium, 1,4 Theile Quecksilberchlorid, 100 Theile Wasser) erzeugt einen gelblichweissen amorphen Niederschlag, der sich bei Zusatz von Salzsäure in zarte bernsteingelbe Krystallnadeln verwandelt (charakteristische Reaction). Reactionsgrenze 1 : 3500.

Ferrocyankalium färbt Chinolinsalzlösungen röthlich. Beim Zusatz einer Mineralsäure, nicht von Essigsäure, entsteht ein röthlich-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 1771.

**) Diese und die folgenden Angaben über Empfindlichkeit beziehen sich auf Flüssigkeiten die in 50 *cc* 5 *cc* Reagenslösung enthielten; nur bei der Phosphormolybdänsäure waren in 45 *cc* Gesammtflüssigkeit 5 *cc* des Reagens'.

gelber, amorpher, später krystallinisch werdender Niederschlag. Reactionsgrenze etwa 1:1000.

Ferridcyankalium erzeugt, bei Gegenwart von Salzsäure, in concentrirten Chinolinsalzlösungen schöne Kryställchen.

Saures chromsaures Kali, vorsichtig zugesetzt, bildet zierliche dendritische Krystalle, die sich im Ueberschuss lösen.

Durch Gerbsäure, sowie durch Eisenchlorid wird Chinolin nicht gefällt. Concentrirte Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure, letztere sowohl allein, wie auch bei Zusatz von Oxydationsmitteln, bewirken mit dem trocknen Alkaloidsalz keine Farbenerscheinungen.

H. Hager*) theilt ebenfalls die Reactionen des Chinolins mit, wie er sie an einem weinsauren Chinolin**) gefunden hat. Diese Angaben stimmen nicht alle mit den Beobachtungen Donath's überein. Nach Hager fällt Pikrinsäure hellgelb, Gerbsäure hellgelblichgrau, Kaliumquecksilberjodid blassgelb (nadelförmige Krystalle mit amorphen, dunkelen Kügelchen bedeckt); Phosphorwolframsäure gelblichweiss; Kaliumcadmiumjodid gelblichweiss (Niederschlag zum grösseren Theil amorph); Quecksilberchlorid weiss (krystallinischer Niederschlag); Goldchlorid und Platinchlorid gelb.

Aetznatron bewirkt eine weissliche Trübung, der Niederschlag besteht aus amorphen Tröpfchen. Kohlensaures Natron und Borax fällen nicht. Nur in concentrirten Lösungen bewirken kohlensaures Natron und Ammoniak weisse Trübungen.

Jodjodkalium erzeugt einen anfangs braunen, in's Bläuliche ziehenden, bald ganz braunen Niederschlag aus wenigen nadelförmigen Krystallen und vielen amorphen Tröpfchen bestehend. Brombromkalium erzeugt einen gelben, krystallinischen Niederschlag.

Gegen kalische Kupferlösung verhält sich das Salz indifferent. Gegen eine wässrige Chamäleonlösung bleibt das weinsaure Chinolin 6—10 Minuten indifferent, hierdurch unterscheidet es sich sowohl von den Cinchoninsalzen als auch von weinsaurem Ammon, welche beide die Chamäleonlösung sofort entfärben. Im Original sind auch die zum Theil recht charakteristischen Formen, welche das wein-

*) Pharm. Centralhalle [N. F.] 3, 1.

**) von Hofmann u. Schoetensack in Ludwigshafen.

saure Chinolin und einige der erwähnten Niederschläge unter dem Mikroskop zeigen, abgebildet.

Eine Reaction des Morphins hat E. Grimaux *) mitgetheilt. Bringt man zu fein zertheiltem, oder besser in Eisessig gelöstem Morphin einige Tropfen Methylenacetochlorhydrin **) und dann Schwefelsäure im Ueberschuss, so färbt sich die Flüssigkeit sofort rosa, die Farbe wird rasch dunkler und gleicht nach wenigen Minuten der einer concentrirten Chamäleonlösung. Durch Zusatz von Wasser geht die Farbe in lebhaftes Rosa über und verschwindet dann gänzlich. Lässt man die Mischung von Morphin, Methylenacetochlorhydrin und Schwefelsäure 24 Stunden stehen, verdünnt dann mit Wasser und setzt Ammoniak hinzu, so erhält man eine neue, amorphe, braune Base, welche sich mit Schwefelsäure sofort dunkel purpurviolett färbt. Die Aether des Morphins zeigen alle dieselbe Reaction.

Ueber das Verhalten des Saccharins zu Silberoxyd hat Heinrich Kiliani ***) Mittheilungen gemacht. Er stellte das Saccharin durch Einwirkung von Kalkhydrat auf Invertzucker dar und constatirte, dass es die von Scheibler †) beschriebenen Eigenschaften hatte. Ausserdem beobachtete er, dass sich dasselbe durch Aether aus concentrirter wässriger Lösung ausziehen lässt, auch wenn man dieselbe in der Kälte mit kohlensaurem Natron stark alkalisch gemacht hat.

Beim Erhitzen des Saccharins mit Silberoxyd und Wasser bildete sich unter Kohlensäureentwickelung neben etwas Ameisensäure, Glykolsäure und Essigsäure. Dextrose und Lävulose bilden bei gleicher Behandlung Ameisensäure, Glykolsäure und Oxalsäure.

Auch bei der Oxydation des Saccharins mit Chamäleon wird Essigsäure gebildet, während Péligot ††) angibt, dass sich nur Kohlensäure und Wasser bilde.

---

*) Comptes rendus **93,** 217.

**) Man kann statt dessen auch andere Körper anwenden, die mit Schwefelsäure Formaldehyd bilden.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15,** 701.

†) Vergl. diese Zeitschrift **22,** 98.

††) Vergl. diese Zeitschrift **20,** 124.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Bestimmung des Broms in organischen Substanzen. Bei der Analyse des Tribrompyrokresols bediente sich H. Schwarz*) folgender Modification des von G. Brügelmann**) für eine viel allgemeinere Anwendbarkeit angegebenen Verfahrens.

Die Substanz wurde in einem Porzellanschiffchen abgewogen. Das Rohr wurde so beschickt, dass von dem Ende aus, an welchem der Sauerstoff einströmt, nach einander folgten: eine Schicht platinirten Asbestes,***) das die Substanz enthaltende Schiffchen, ein leerer Verbrennungsraum, eine 15 *cm* lange Schicht Platinasbest, ein langes und ein kurzes Schiffchen mit reinem kohlensaurem Natron. Schliesslich war am anderen Ende der Röhre ein Varrentrapp-Will'scher, mit Wasser gefüllter Kugelapparat vorgelegt. Die Erhitzung der Substanz wurde so langsam geleitet, dass die Platinasbestschicht ganz weiss blieb. Die mit kohlensaurem Natron beschickten Absorptionsschiffchen dürfen nur mässig erhitzt werden, damit sich kein Bromnatrium verflüchtigt.

Durch die Anwendung der Schiffchen war die directe Berührung des kohlensauren Natrons mit der Glaswandung und damit seine Einwirkung auf das Glas ausgeschlossen, welche Brügelmann veranlasst hatte, statt des kohlensauren Natrons gekörnten Natronkalk anzuwenden. Trotzdem war die Absorptionsfähigkeit hinreichend stark, indem der Inhalt des zweiten Schiffchens nur Bromspuren enthielt und das Wasser in dem vorgelegten Kugelapparat gänzlich bromfrei war.

Die Brommenge kann man direct durch Bestimmung der Gewichtszunahme der Schiffchen ermitteln, da für jedes Aequivalent Brom ein Aequivalent Sauerstoff und ein Aequivalent Kohlensäure entweichen. Demnach entspricht eine Gewichtszunahme von 79,95 — 30 = 49,95 einer vorhandenen Brommenge von 79,95; oder rund, eine Gewichtszunahme von 5 entspricht 8 Brom.

Der Verfasser zieht jedoch die auch schon von Brügelmann empfohlene Titrirung nach Volhard†) als sicherer vor.

*) Monatshefte für Chemie **3**, 726.

) Diese Zeitschrift **15, 1, 175 und **16**, 1.

***) Nach Kopfer, diese Zeitschrift **17**, 1.

†) Diese Zeitschrift **17**, 482 und **18**, 271.

Die Analyse organischer Platindoppelchloride führt O. Wallach,*) wenn es sich um eine gleichzeitige Bestimmung des Gehalts an Platin und Chlor handelt, folgendermaassen aus. Er wägt das zu analysirende Platinsalz in einer Platinschale ab und übergiesst es mit einer frisch bereiteten, concentrirten Lösung von $^1/_2$—1 *g* Natrium in absolutem Alkohol, verjagt den überschüssigen Alkohol durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut, bringt die Schale dann auf ein Dreieck und entzündet durch Nähern der Gasflamme den Alkohol. Wenn der Alkohol nicht viel Wasser enthalten oder die Substanz beim Eindampfen nicht zu viel Feuchtigkeit angezogen hat, so brennt der Alkohol und das Alkoholat ohne alles Spritzen und Schäumen ruhig ab. Dabei wird das Platinsalz zerlegt, indem sich metallisches Platin und Chlornatrium bildet, während die organische Substanz verbrennt. Ist die Alkoholflamme erloschen, so erhitzt man noch einige Zeit mit einer Lampe, behandelt nach dem Erkalten mit Wasser und Salpetersäure, filtrirt und fällt im Filtrat das Chlor mit Silberlösung. Das Filter mit Inhalt bringt man wieder in die Platinschale, glüht bis das Filter und die aus der organischen Substanz stammende Kohle verbrannt ist und wägt zur Bestimmung des Platins den Rückstand.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Löslichkeit der verschiedenen Modificationen der Weinsteinsäure hat E. Leidie**) folgende Tabelle aufgestellt:

	100 Theile Wasser lösen		
bei einer Temperatur von	Thle. Rechts- und Linksweinsäure	Thle. Traubensäure-anhydrid	Thle. Traubensäure-hydrat
0 Grad	115,04	8,16	9,23
5 «	120,00	10,05	11,37
10 «	125,72	12,32	14,00
15 «	132,20	14,97	17,07
20 «	139,44	18,00	20,60
25 «	147,44	21,41	24,61
30 «	156,20	25,20	29,10
35 «	165,72	29,37	34,09
40 «	176,00	37,00	43,32

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 753.

) Comptes rendus **95, 90.

bei einer Temperatur von	Thle. Rechts- und Linksweinsäure	Thle. Traubensäure-anhydrid	Thle. Traubensäure-hydrat
45 Grad	185,06	43,31	51,16
50 «	195,00	50,00	59,54
55 «	205,83	57,07	68,54
60 «	217,55	64,52	78,33
65 «	230,16	72,35	88,73
70 «	243,66	80,56	99,88
75 «	258,05	89,15	111,81
80 «	273,33	98,12	124,56
85 «	289,50	107,47	138,19
90 «	306,56	117,20	152,74
95 «	324,51	127,31	168,30
100 «	343,35	137,80	184,91.

Zur Bestimmung der Gesammtweinsteinsäure im rohen Weinstein etc. ist von der Firma Goldenberg, Geromont & Cie.*) in Winkel a. Rh. ein Verfahren angegeben worden, welches im hiesigen Laboratorium vielfach angewandt worden ist und bei sorgfältiger Arbeit gute Resultate liefert. Nach demselben wird die Bestimmung folgendermaassen ausgeführt: Genau 3 *g* der fein gepulverten Substanz werden in einem kleinen Becherglase mit 30—40 *cc* Wasser und 2—2,5 *g* kohlensaurem Kali versetzt und 10—20 Minuten lang unter öfterem Umrühren gekocht. Hierdurch wird das saure weinsteinsaure Kali, sowie auch die an Kalk gebundene Weinsteinsäure in neutrales weinsteinsaures Kali übergeführt. Das Ganze wird dann in einen Messcylinder oder einen 100 *cc* fassenden Messkolben gebracht, abgekühlt, auf 100 *cc* verdünnt, umgeschüttelt und nach einigem Stehen durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtrirt. Hierauf dampft man 50 *cc* des Filtrates auf circa 10 *cc* ein, versetzt zur Bildung von Weinstein mit 2 *cc* Eisessig und fügt sodann etwa 100—120 *cc* mindestens 95procentigen Alkohols zu. Um den Weinstein vollständig abzuscheiden, rührt man einige Zeit lang stark um und filtrirt nach kurzem Stehen ab. Der Rückstand wird mit 95 procentigem Alkohol ausgewaschen, bis die ablaufende Waschflüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser keine saure Reaction mehr zeigt. Der noch feuchte Niederschlag wird sammt dem Filter in die Schale zurückgebracht und unter Umrühren mit Wasser bis zum Kochen erhitzt. Man titrirt

*) Persönliche Mittheilung.

nun diese Flüssigkeit mit Normalnatronlauge, wie bei einer gewöhnlichen Weinsteintitrirung. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit 10 multiplicirt ergibt direct den Procentgehalt der angewandten Substanz an Weinsteinsäurehydrat, denn sie bezieht sich ja auf 1,5 *g* der ursprünglichen Substanz, also auf die $^1/_{100}$ Molecül Weinsteinsäurehydrat entsprechende Menge, welche in Form von Weinstein 10 *cc* Normallauge verbrauchen würde.

Zur Bestimmung des Glycerins in Fetten verfährt J. David*) in folgender Weise. In eine Porzellan- oder emaillirte Eisenschale bringt man 100 *g* des Fettes, erhitzt bis es geschmolzen ist und fügt dann 65 *g* krystallisirtes Barythydrat hinzu. Dieses schmilzt in seinem Krystallwasser und die Wasserdämpfe entweichen durch die geschmolzene Fettschicht hindurch. Man rührt die Masse mit einem Spatel gut durch, bis der grösste Theil des Wassers entwichen ist, dann entfernt man die Lampe und übergiesst die Masse unter fortwährendem Umrühren mit 80 *cc* 95procentigen Alkohols. Nun erfolgt sofort die Verseifung. Damit sie vollständig sei, muss man fortwährend umrühren (wobei der Alkohol verdampft), bis die Masse fest geworden ist. Hierauf fügt man ein Liter Wasser zu und kocht eine Stunde lang, giesst dann die das Glycerin und einen kleinen Barytüberschuss enthaltende Lösung von der unlöslichen Barytseife ab, zerreibt diese noch zweimal mit Wasser und vereinigt diese Waschwasser mit der Hauptmenge der Flüssigkeit. Um den gelösten Baryt auszufällen, setzt man nun tropfenweise Schwefelsäure zu bis eben sauer, kocht die Flüssigkeit bis auf die Hälfte ein, setzt, um den kleinen Schwefelsäureüberschuss zu entfernen, ein wenig kohlensauren Baryt zu und filtrirt. Das Filtrat dampft man bis auf etwa 50 *cc* ein,**) bringt es in ein 60 *cc* fassendes Pyknometer und füllt dieses durch Nachspülwasser bei 15° C. bis zur Marke. Wenn man nun durch Wägen das specifische Gewicht bestimmt, so kann man daraus den Gehalt an Glycerin berechnen.***) Um jede Rechnung unnöthig zu machen, schlägt der Verfasser vor, ein für allemal eine Tabelle aufzustellen, die angibt, welches specifische Gewicht eine Mischung von Glycerin und Wasser bei

*) Comptes rendus **94**, 1477.

**) Würde man bis zur Trockne eindampfen, um den Rückstand zu wägen, so würde man durch die Flüchtigkeit des Glycerins einen zu grossen Verlust erleiden.

***) Vergl. die Tabelle von Lenz diese Zeitschrift **19**, 302.

15° C. hat, von welcher 60 *cc* 10; 10,5; 11; 11,5 etc. *g* Glycerin von 28° Baumé enthalten.

Man findet dann, da man 100 *g* Fett anwendet, natürlich ohne weiteres die Procente Glycerin in der Tabelle.

Die bei dieser Bestimmung erhaltene Barytseife kann durch Salzsäure leicht zerlegt werden, so dass man auch die Säuren ohne Schwierigkeit näher untersuchen kann.

Zur quantitativen Bestimmung des Phenols sind neuerdings verschiedene Methoden angegeben worden, welche alle als Modificationen des Koppeschaar'schen Verfahrens*) anzusehen sind und wie dieses darauf beruhen, dass sich bei der Einwirkung von Brom auf Phenol Tribromphenol bildet.

Zu der Methode von E. Waller**) sind erforderlich

1. Eine Lösung von reinem Phenol, 10 *g* im Liter enthaltend. (Im Dunkeln aufbewahrt soll sie sich Monate lang unverändert erhalten.)

2. Eine Lösung von Brom in Wasser.

3. Eine gesättigte Lösung von Alaun in verdünnter Schwefelsäure (enthaltend 100 *cc* concentrirter Schwefelsäure im Liter). Sie dient dazu, den entstehenden Niederschlag dichter zu machen, so dass er sich leichter absetzt.

Bei der Ausführung der Bestimmung wägt man 10 *g* der zu untersuchenden Substanz ab und löst sie zu einem Liter in Wasser auf. Man filtrirt nun etwas durch ein trocknes Filter, bringt 10 *cc* des klaren Filtrates in eine Stöpselflasche, setzt 30 *cc* der Alaunlösung zu und lässt nun aus einer Glashahnbürette so lange nach und nach Bromwasser zufliessen, bis sich kein Niederschlag mehr bildet und die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe annimmt. Nach jedem Zusatz von Bromwasser muss gut durchgeschüttelt werden, damit sich der Niederschlag zusammenballt. Ist die Flüssigkeit schon von vornherein gelblich, was bei rohen Phenolen gewöhnlich der Fall ist, so kann man das Ende der Reaction nur daran erkennen, dass sich bei weiterem Bromzusatz keine Trübung mehr zeigt.

Durch einen analogen Versuch mit 5 oder 10 *cc* der bekannten Phenollösung (1) stellt man den Wirkungswerth des Bromwassers fest. Er sei etwa so, dass man 30 *cc* desselben zu 10 *cc* der bekannten Phenollösung gebraucht.

---

*) Diese Zeitschrift **15**, 233. Vergl. ferner auch diese Zeitschrift **18**, 488.
) Chem. News **48, 152.

In der bereits in dieser Zeitschrift **21**, 301 besprochenen Arbeit von Giacosa ist darauf hingewiesen, dass die gewöhnlichen Methoden der Phenoltitrirung mit Bromwasser alle daran leiden, dass leicht Brom verdampfen kann und dass der Niederschlag etwas mehr Brom enthält, als dem Tribromphenol entspricht,*) deshalb hat er besondere Vorsichtsmaassregeln angegeben, um diese Fehler zu vermeiden.

Th. Chandelon**) sucht den von Giacosa erwähnten Uebelständen in einer anderen Weise abzuhelfen. Er wendet keine wässrige, sondern eine alkalische Lösung von Brom an, oder vielmehr er nimmt statt freien Broms unterbromigsaures Kali. Er vermeidet dadurch erstens die Verdampfung von Brom und hat zweitens den Vortheil, dass sich aus einer alkalischen Lösung das Tribromphenol nicht als Niederschlag ausscheidet und deshalb nicht mehr Brom, als seiner Zusammensetzung entspricht, mechanisch mit niedergeschlagen oder chemisch gebunden wird. Schliesslich hält sich die Lösung des unterbromigsauren Kalis, im Dunkeln und an einem kühlen Orte aufbewahrt, monatelang unverändert, so dass man nicht bei jeder Bestimmung genöthigt ist, den Titer von neuem festzustellen, sondern denselben nur von Zeit zu Zeit zu controliren braucht.

Die alkalische Bromlösung bereitet man folgendermaassen: Man löst 14—15 *g* mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat in einem Liter Wasser, fügt nach und nach etwa 10 *g* Brom zu und verdünnt dann mit Wasser, bis 50 *cc* der Lösung 0,05 *g* Phenol entsprechen.

Bei der Ausführung bringt man 50 *cc* der gelblichen, alkalischen Bromlösung in eine Porzellanschale und lässt unter Umrühren so lange Phenollösung in einem Strahle einlaufen, bis die Flüssigkeit farblos ist, dann setzt man nur noch tropfenweise Phenollösung zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit Jodkaliumstärke nicht mehr bläut. Bezeichnet man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit a, so findet man den Procentgehalt der Lösung nach der Gleichung

$$a : 0{,}05 = 100 : x \text{ oder } x = \frac{5}{a}\cdot$$

Bei concentrirten Lösungen (3—5 %) erlangt man keine vollständige Entfärbung, weil die entstehende Lösung von Tribromphenol bei dieser

*) Giacosa glaubt, das Brom werde mechanisch mit niedergerissen. Benedickt (vergl. diese Zeitschrift **21**, 301 Anmerkung) führt an, dass sich leicht Tribromphenolbrom bilden könne.

) Bulletin de la société chimique de Paris **38, 69.

Concentration auch etwas gelblich gefärbt ist. Der Verfasser räth am meisten solche Flüssigkeiten vorher auf's 10fache zu verdünnen.

Die beiden neu vorgeschlagenen Methoden unterscheiden sich von der Koppeschaar'schen durch raschere Ausführbarkeit; sie scheinen nicht ganz so genau zu sein, doch genügen sie für die allermeisten Zwecke jedenfalls vollkommen.

Will man sie zur Phenolbestimmung im Urin benutzen, so muss man erst destilliren, wie dies auch Cloëtta und Schaer,*) sowie Giacosa vorschreiben. Zur Bestimmung des Phenols in Verbandstoffen behandelt man diese in einem Extractionsapparat mit Wasser und titrirt dann die so erhaltene Lösung.

Ueber das Verhältniss des Reductionsvermögens von Tannin und Oxalsäure gegen Chamäleonlösung haben C. Councler und J. Schröder**) Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass das Verhältniss der gleich viel Chamäleon reducirenden Mengen von Oxalsäure und Tannin 63 : 34,2 resp. 63 : 34,3 ist. Diese Werthe stimmen mit dem früher von Neubauer***) ermittelten Verhältniss (63 : 41,57) ganz und gar nicht überein, trotzdem die Verfasser unter möglichst gleichen Verhältnissen arbeiteten und ihre Resultate durch Titrirung von Eisenoxydullösungen controlirten. Worin die Ursache der Differenz liegt, ist zunächst nicht zu erkennen.

Ueber die Ausscheidung des Pikrotoxins aus seinen Lösungen und über die Bestimmung desselben hat R. Palm†) verschiedene Versuche angestellt, über welche er vorläufige Mittheilungen gemacht hat. Danach lässt sich das Pikrotoxin aus seiner ammoniakalischen Lösung durch basisch essigsaures Bleioxyd vollständig ausfällen, doch ist es dem Verfasser bisher noch nicht gelungen, auf diese Art mit Sicherheit eine Bleiverbindung von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, die sich etwa als Wägungsform geeignet hätte. Dagegen lässt sich aus dem Bleiniederschlag durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff das Pikrotoxin rein erhalten, indem man die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit eindampft. Sind neben dem Pikrotoxin Fettsäuren vorhanden, so kann man dieselben zuerst durch Baryt in der ammoniakalischen Lösung ausfällen, ehe man das Pikrotoxin mit essigsaurem Bleioxyd niederschlägt.

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 149.
) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15, 1373.
***) Diese Zeitschrift **10**, 3.
†) Repertorium d. analyt. Chemie **2**, 265; vom Verfasser eingesandt.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Untersuchung der Luft. J. Reiset,*) sowie A. Müntz und E. Aubin **) haben in sehr ausführlichen Veröffentlichungen die von ihnen zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft angewendeten Methoden genau beschrieben; ich verfehle nicht, unter Bezugnahme auf die betreffenden früheren Referate, ***) auch auf diese am meisten detaillirten Angaben und die an dieselben sich schliessenden Bemerkungen von Dumas †) aufmerksam zu machen. Ebenso müssen hier die Versuche von R. Heinrich ††) über den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft erwähnt werden.

Wasseranalyse. J. W. Mallet †††) berichtet über vergleichende Versuche, die absolute und relative Genauigkeit der hauptsächlichsten Methoden festzustellen, welche zur Bestimmung der organischen Substanz in Trinkwasser angewendet werden. Die sehr ausgedehnten und sorgfältigen Versuche — bezüglich deren hier nur auf das Original Bezug genommen werden kann — zeigen, dass

1. Die Verbrennungsmethode von Frankland und Armstrong §) nur in geübter, sehr geschickter Hand brauchbare Resultate gibt, welche jedoch als genaue Bestimmung des in einem Wasser vorhandenen organischen Kohlenstoffs bezw. Stickstoffs nicht anzusehen sind. Die Bestimmung des Kohlenstoffs fällt stets, und zuweilen bedeutend, zu niedrig aus, hauptsächlich weil sich während des Eindampfens organische Substanz verflüchtigt. Der organische Stickstoff wird häufig zu hoch gefunden; einerseits verflüchtigt sich stickstoffhaltige, organische Substanz

*) Annales de Chimie et de Physique [5. sér.] **26**, 145.

) Ann. de Chimie et de Physique [5. sér.] **26, 222.

***) Diese Zeitschrift **20**, 576; **22**, 118.

†) Ann. de Chimie et de Physique [5. sér.] **26**, 254.

††) Forschungen auf d. Gebiet d. Agriculturphysik **4**, 446.

†††) Supplement 19 National Board of Health Bulletin. Vom Verfasser eingesandt.

§) Diese Zeitschrift **8**, 485.

während des Eindampfens, andererseits absorbirt das Wasser während des letzteren selbst bei grösster Vorsicht Ammoniak aus der Luft. Bei Gegenwart von Salpetersäure hat die ursprüngliche Methode besondere Schwierigkeiten, und wäre es wünschenswerth, zur Ueberwindung derselben die Vorschläge Whitley Williams'*) eingehender zu prüfen. Trotzdem kann man annehmen, dass die Methode meist den organischen Kohlenstoff genauer finden lässt, als der Permanganat-Process, und dass die für organischen Stickstoff erhaltenen Zahlen werthvoller sind, als diejenigen des Wanklyn'schen Verfahrens.

2. Die Methode von Wanklyn, Chapman und Smith**) gibt sowohl den »freien« als auch den »Eiweissstickstoff« zu niedrig und unter Umständen erheblich zu niedrig an, auch ist die Unterscheidung zwischen diesen beiden Stickstoffarten nicht scharf durchführbar. Verführt man nach den Angaben des Originales, so entwickelt sich häufig noch Ammoniak, wenn der Retorteninhalt bereits fast trocken ist, und man kann dasselbe nicht vollständig erhalten. Der Werth der Methode liegt in ihrer leichten Ausführbarkeit, und erscheint es wichtiger, den Fortgang und die Art der Ammoniakentwickelung festzustellen, als die Gesammtmenge des Ammoniaks zu bestimmen.

3. Die Resultate, welche durch die Permanganatprobe nach Tidy***) erhalten werden, weichen unregelmässig von denen nach Kubel (in siedend heisser Flüssigkeit) ab; letztere Methode gibt in der Regel viel höhere Zahlen, doch sind in einer Anzahl von Fällen die nach Tidy erhaltenen Werthe höher. Die Methode Tidy's gibt Resultate, die von der mittleren Temperatur, bei welcher die Versuche ausgeführt werden, abhängen. In keinem Falle wird diejenige Menge Parmanganat verbraucht, welche zur vollständigen Oxydation der organischen Substanzen erforderlich sein würde.

Bezüglich der weiteren Bemerkungen Mallet's über Wasseranalyse muss das Original nachgelesen werden. Letzteres gilt auch bezüglich der Arbeiten von Eugen Sell†) und von A. Dupré,††) welche wesentlich Neues nicht bringen.

*) Diese Zeitschrift **21,** 420.

) Diese Zeitschrift **8, 487.

***) Diese Zeitschrift **19,** 492.

†) „Ueber Wasseranalyse" unter besonderer Berücksichtigung der im Kaiserl. Gesundheitsamte üblichen Methoden. Mittheilungen aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte von Struck. Berlin 1881. S. 360.

††) „Some observations on the permanganate test". The Analyst **7,** 1.

Zur Erkennung von Salicylsäure in Milch *) wendet man im Pariser Stadtlaboratorium (Ch. Girard) folgendes Verfahren an. 100 *cc* Wasser von 60 ° C und 100 *cc* der zu prüfenden Milch werden mit 8 Tropfen Essigsäure und 8 Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt, geschüttelt und filtrirt. Das Filtrat wird mit 50 *cc* Aether ausgeschüttelt, welcher die Salicylsäure aufnimmt. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung kann dieselbe durch die bekannten Reactionen nachgewiesen werden.

Die Zusammensetzung selbst bereiteter Tresterweine hat Aimé Girard **) studirt und ist dabei zu folgenden Schlüssen gelangt:

1. Die bei der ersten Gährung der Trester mit Zuckerwasser erhaltenen Weine gaben alle bei 9—10 % Alkohol einen Extractgehalt, welcher zwischen 50 und 75 % desjenigen der entsprechenden Naturweine schwankte; derselbe betrug nicht unter 14 *g* per Liter und stieg selten über 18 *g*, wenn die Gährung vollständig war.

2. Der Gehalt an Weinstein ist immer geringer, als in den entsprechenden Naturweinen; er beträgt ungefähr 2 *g* per Liter und sinkt nicht unter 1,6 *g*.

3. Tannin und Farbstoff sind ebenfalls in geringerer Menge vorhanden, als im Naturweine, doch schwankt der Gehalt beträchtlich, je nach der Natur der Trester; zuweilen ist nur die Hälfte, zuweilen bis zu $^4/_5$ der in den Naturweinen enthaltenen Mengen im Tresterweine zu finden.

4. Auch die Färbung ist minder intensiv, halb bis dreiviertel so stark, als bei Naturwein.

Durch Verlängerung der Maceration mit den Trestern können diese Mindergehalte nicht ausgeglichen werden, vielmehr lässt solche Verlängerung noch ärmere Weine entstehen. Vermehrt man die übliche Menge der Trester auf das Doppelte (500 *g* per Liter Zuckerwasser), so erzielt man einen etwas höheren Gehalt an Tannin und Farbstoff, ohne sonst den Tresterwein wesentlich zu verbessern; durch Zusatz der Traubenkämme kann der Gerbstoffgehalt des Tresterweines soweit erhöht werden, dass er dem des Naturweines gleich ist.

---

*) Journ. de Pharm. d'Anvers durch Zeitschr. d. österr. Apotheker-Vereines **20,** 342.

) Moniteur scientifique [3. sér.] **12, 895.

Die Bestimmung von Stärkemehl in Wurst*) führt Carl Amthor**) folgendermaassen aus. 10 *g* der sehr gut zerkleinerten Wurst werden, am besten nach der Entfettung durch Aether, längere Zeit mit Wasser gekocht, der auf 70° C. erkalteten Flüssigkeit setzt man etwas Diastase zu und digerirt eine Stunde bei dieser Temperatur. Man kocht jetzt einmal auf, filtrirt, wäscht den Filterrückstand gut aus, dampft das Filtrat auf 95 *cc* ein, setzt 5 *cc* Salzsäure von 1,124 spec. Gewichte zu und erhitzt in einer Druckflasche im Kochsalzbade drei Stunden lang. Jetzt wird die Flüssigkeit, welche alle Stärke als Traubenzucker enthält, mit Fehling'scher Lösung titrirt. Man erhält die Menge der vorhandenen Stärke, wenn man den gefundenen Traubenzucker mit 0,9 multiplicirt (da 111,11 Traubenzucker = 100 Stärke).

Die Untersuchung von Chocolade führt E. Herbst,***) Chemiker des Vereins deutscher Chocolade-Interessenten, aus, indem er eine gewogene, mit dem doppelten Gewichte trockenen Sandes gemischte Menge Chocolade zur Bestimmung des Wassers bei 60—80° C. trocknet, das Fett mit Aether †) extrahirt und, nachdem dasselbe bei 100° C. getrocknet und gewogen ist, den Schmelzpunkt bestimmt. Reines Cacaofett schmilzt im Capillarröhrchen ziemlich constant bei 21° C., (nicht wie meist angegeben wird, bei 27—31° C.; die Talgarten erst bei 34—37° C.) ††) und gibt mit 2 Theilen Aether eine völlig klare Lösung, talghaltiges nicht. †††) Ein geringer Zusatz von Sesamöl, bis höchstens 4 %, den die Fabrikanten zu machen pflegen, um dem Bruche der Chocolade ein glattes Aussehen zu geben, kann nicht sicher nachgewiesen werden. Zur Bestimmung des Zuckers kocht man die entfettete Chocolade so lange mit 50 procentigem Weingeist aus, als derselbe noch gefärbt wird, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, behandelt die trockne Masse mit kaltem Wasser, wobei sich nur der Zucker löst, verdunstet die Lösung, trocknet den Rückstand im trocknen Leuchtgasstrom und wägt. Zur Controle wird auch der extrahirte Rückstand getrocknet und gewogen. Die Asche sollte nicht über 2 % betragen.

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 233, 493; **21**, 436.

) Repert. d. analyt. Chemie **2, 356; vom Verfasser eingesandt.

***) Rundschau 1882, 443; Repert. d. analyt. Chemie **2**, 236.

†) Bezüglich Extraction, resp. Bestimmung des Cacaoöles und des Gehaltes der Bohnen an demselben vergl. diese Zeitschrift **18**, 347.

††) Reiner harter Rindstalg schmilzt bei 38—50° C. (W. L.)

†††) Vergl. bezüglich Prüfung des Cacaoöles diese Zeitschrift **8**, 233; **19**, 246.

Organische Cacao-Surrogate werden durch die mikroskopische Untersuchung erkannt.

Da reine Cacaomasse durchschnittlich ca. 50% Fett enthält, so muss, wenn die Chocolade rein und normal ist, der Fettgehalt nahezu gleich dem halben Gewicht von Chocolade minus Zuckergehalt sein.

Die mikroskopische Untersuchung der Getreidemehle ist von L. Wittmack,*) sowie A. Tomaschek**) bearbeitet worden. Bei der grossen Wichtigkeit des Gegenstandes für den praktischen Analytiker möchte ich auf beide Arbeiten aufmerksam machen, trotzdem dieselben nicht dem Gebiete der Chemie angehören.

Die Bestimmung des Senföles im Rapskuchen führt G. Ulex***) aus, indem er 50 *g* des gepulverten Objectes mit $^1/_2$ *l* lauwarmem Wasser anrührt, $^1/_2$ Stunde lang macerirt und dann aus einem (1 *l* fassenden) Kolben so lange abdestillirt, bis das Destillat nicht mehr nach Senföl riecht. Anfänglich erfordert das Schäumen der breiigen Masse Aufmerksamkeit. Das Destillat wird mit etwas schwefelsäurefreiem Brom versetzt, gut durchschüttelt und dann erwärmt, um den grössten Theil des überschüssigen Broms zu entfernen. Man entfärbt die hellbräunliche Flüssigkeit mit Ammoniak, übersättigt mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt und fällt mit Chlorbaryumlösung. 233 Th. Baryumsulfat entsprechen 99 Th. Senföl.

Rapskuchen von untadelhafter Beschaffenheit enthielten, nach dieser Methode untersucht, 0,0238% Senföl, Senfkuchen 0,4487% Senföl. Nach H. Ritthausen†) geben weder die Samen von Brassica napus (Raps), welche hier gebaut werden, noch auch russische Rapskuchen Senföl; beim Anrühren mit Wasser entsteht nur der eigenthümliche, unangenehme Geruch einer anderen Schwefelverbindung. Dagegen haben ihm alle untersuchten Proben von Rübsen-Presskuchen und

---

*) Verhandlungen des botan. Vereins der Provinz Brandenburg **24**, 4; Pharm. Centralhalle **23**, 407.

) Zeitschr. d. österr. Apotheker-Vereins 1882 No. 24. — Pharm. Centralhalle **23, 406.

***) Repert. der analyt. Chemie **2**, 4.

†) Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **24**, 275. Gleichzeitig mache ich auf die Untersuchungen Ritthausen's „Ueber die Eiweisskörper der Oel-Samen (Haselnüsse, Wallnüsse, Candlenuts, Rettig-Samen)“ und „Ueber Verbreitung der Myronsäure in den Samen von Brassica napus und rapa“, am angef. Orte, denen die obige Notiz entnommen ist, aufmerksam.

Samen (Brassica rapa), welche grösstentheils aus Russland eingeführt waren, mit Wasser Senföl in verschiedener Menge entwickelt. Die Echtheit der untersuchten Samen ist durch botanische Bestimmung der aus denselben gezogenen Pflanzen ausser Frage gestellt.

Bestimmung von Stärkesyrup in braunem Zuckersyrup. Bekanntlich hat P. Casamajor*) zur Auffindung und Bestimmung von Stärkezucker den Methylalkohol empfohlen. Handelt es sich um Zuckersyrup, so soll man 1 Volumen desselben mit 3 Volumen Methylalkohol ($93^1/_2$ % Tralles) mischen; aus der Mischung setzt sich Stärkesyrup als dicke zähe Masse ab.**) Derselbe Autor bedient sich auch der Titrirung mit Fehling'scher Lösung und der Polarisation zum oben genannten Zwecke. Letzteren Weg zieht C. H. Wolff***) vor. Zur Ermittelung der erforderlichen Grundlagen wurden 10 *g* dunkelbrauner Rohrzuckersyrup im tarirten Kolben in circa 50 *g* Wasser gelöst, mit 12 *g* Bleiessig versetzt und mit Wasser zu 100 *g* Totalgewicht der Flüssigkeit aufgefüllt. Nach tüchtigem Durchschütteln wurden 0,5 *g* Alaun und nach fernerem Umschütteln 5 *g* gereinigte gepulverte Thierkohle zugesetzt und das Ganze unter öfterem Umschütteln bis zum anderen Tage stehen gelassen, schliesslich filtrirt. Das nach wiederholtem Zurückgiessen des Erstablaufenden klare und fast farblose Filtrat drehte im 200 *mm* langen Rohr $+ 7^0$; die specifische Drehung des Syrups berechnet sich hieraus nach der bekannten Formel $[\alpha]_j = \frac{a \cdot 100}{c \cdot l}$ zu $+ 35^0$.†) (Nach früheren Untersuchungen war 1^0 des Polarisationsapparates bei Benutzung der 200 *mm* langen Röhre = 0,658 Gewichtsprocent Rohrzucker, der Zuckersyrup enthielt also 46 % Zucker).

Eine 10procentige Lösung reinen (farblosen und klaren) Stärkesyrups drehte im 200 *mm*-Rohre $+ 25{,}6^0$; die specifische Drehung des Syrups berechnet sich hiernach zu $+ 128^0$.

Die specifischen Drehungen verschiedener käuflicher Syrupe wurden zu $+ 97^0$ und $+ 88^0$ gefunden. Verfasser berechnet nun aus der ersteren

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 144.

**) Chemical News Dec. 1881 S. 265.

***) Pharm. Centralhalle **23**, 491.

†) Die Angaben beziehen sich auf einen Polarisationsapparat von Dr. Steeg und Reuter, dessen Grade fast vollständig mit denen des Wild'schen Polaristrobometers übereinstimmen.

specifischen Drehung (mit Hülfe der Formel $x = \frac{100 . (97 - 35)}{128 - 35} = 66,6$) einen Gehalt an Stärkesyrup von 66,6 %, aus der letzteren einen solchen von 57 %.

Zur Bestimmung von Wolle, Seide und Baumwolle in einem Gewebe nimmt man nach A. Rémont*) vier Proben von je 2 *g*, legt eine derselben bei Seite und kocht die übrigen in ungefähr 200 *cc* dreiprocentiger Salzsäure $^1/_4$ Stunde lang. Ist nach dieser Zeit die Flüssigkeit stark gefärbt, so decantirt man und ersetzt sie durch neue Säure, mit welcher man $^1/_2$ Stunde lang kocht. Zuletzt wäscht man mit Wasser und presst in einem leinenen Tuche aus. Hierdurch ist die Appretur entfernt, auch werden bei dem Kochen mit verdünnter Salzsäure die Farbstoffe aus Baumwollfaser leicht, weniger leicht aus Wolle und sehr unvollständig aus Seide entfernt. Dunkelfarbige Seide ist meist beschwert; die Eisenbeschwerung lässt sich, wenn sie $^1/_4$ von dem Gewichte des Fadens nicht überschreitet, durch das vorgeschriebene Verfahren vollständig beseitigen, und die Farbe des Fadens erscheint dann kastanienbraun. Ist die Beschwerung aber stark, so erreicht man nur eine theilweise Entfärbung, sodass man einige ausgekochte Fäden einäschern, das Gewicht des zurückbleibenden Eisenoxydes bestimmen, und falls es über 5 % beträgt, in Rechnung ziehen muss.

Eine der ausgekochten Proben wird bei Seite gelegt und die anderen zwei werden 1—2 Minuten lang in eine siedende Lösung von basischem Chlorzink von 60° B.**) eingetaucht (J. Persoz), nach dem Abtropfen in Wasser geworfen, dann mit angesäuertem und schliesslich mit reinem Wasser völlig ausgewaschen. Man beschleunigt diese Operation, indem man das Gewebe jedesmal in einem leinenen Läppchen ausdrückt. Hierdurch wird die Seide entfernt.

Eine der beiden Proben, aus denen die Seide beseitigt ist, wird bei Seite gelegt, und die andere in 60—80 *cc* Natronlauge von 1,020 spec. Gewicht $^1/_4$ Stunde lang gelinde gekocht. Bei zu starkem Sieden kann die Lauge sich soweit concentriren, dass die vegetabilische Faser erheblich angegriffen wird. Man wäscht wie früher aus, vermeidet es

*) Journ. de Pharm et de Chim. [5. sér.] **4**, 135; durch Chem. Centralblatt **12**, 775.

**) Nach Morin wird das Reagens bereitet, indem man 1000 Th. geschmolzenes Chlorzink, 850 Th. destillirtes Wasser und 40 Th. Zinkoxyd bis zur vollständigen Lösung des letzteren erhitzt.

aber dabei, das Gewebe, dessen Fasern durch die verschiedenen Behandlungen mürbe werden, zu reiben.

Alle vier Zeugproben werden mit destillirtem Wasser $^1/_4$ Stunde lang erhitzt,*) dann ausgepresst und an der Luft in demselben Raume liegen gelassen, in welchem sich die Proben von Anfang an befanden. Am anderen Tage werden sie gewogen. Das gleich anfangs bei Seite gelegte Stück muss 2 *g* wiegen, eine Differenz von weniger als 5 *mg* kann vernachlässigt werden, beträgt dieselbe mehr, so muss sie in Rechnung gezogen werden. Die Differenz zwischen dem Gewichte dieses Stückes und dem des zweiten gibt die Appretur, die des zweiten und dritten entspricht der Seide. Das Gewicht der vierten Probe entspricht annähernd dem der vorhanden gewesenen vegetabilischen Faser (Baumwolle, Phormium tenax, Flachs, Hanf), doch wird letztere durch die verwendete Natronlauge immer etwas angegriffen. Bei Baumwolle beträgt dieser Verlust nach zahlreichen Versuchen des Verfassers ca. 5 %, welche man dem Gewicht der letzten Probe zurechnen muss. Durch Multiplication der erhaltenen Zahlen mit 50 erhält man den Procentgehalt an Appretur, Seide und vegetabilischer Faser, der Rest entspricht der Wolle.

Eisenanalyse. Die Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl wird nach Ed. Agthe**) im Laboratorium der Warschauer Stahlwerke in Neupraga folgendermaassen ausgeführt; 5 oder 1 *g* Substanz, je nach dem Phosphorgehalte des Eisens, werden in 50 *cc* Salpetersäure gelöst, die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand stark erhitzt und hierauf behufs Verjagung der letzten Spur Salpetersäure noch einmal mit Salzsäure eingedampft. Dann wird mit Salzsäure aufgenommen, so viel heisses Wasser zugesetzt, dass die Kieselsäure sich ausscheidet, in eine Porzellanschale filtrirt, das Filtrat auf dem Sandbade bei hoher Temperatur so weit eingedampft, bis beim Schwenken der Schale sich noch Alles löst. Hierauf wird bei niederer Temperatur so weit als möglich eingedampft, doch dürfen sich keine festen harten Krusten bilden. Dieses Eindampfen muss mit besonderer Sorgfalt überwacht werden; ist nur etwas zu viel Salzsäure unverdampft,

*) Ich bemerke, dass hierbei eine Beschwerung mit wasserlöslichen Salzen, wie sie für baumwollhaltige Gewebe constatirt ist, bei der erst zurückgelegten Probe sich lösen würde, was zu beachten bleibt. W. L.

) Dingler's polyt. Journ. **242, 133.

so fällt das Resultat zu niedrig aus, bilden sich dagegen harte Krusten, so erhält man mit Salpetersäure keine klare Lösung.

Nach dem Erkalten setzt man 35 *cc* Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht zu und rührt mit einem Glasstabe durch, bis ein dicker Brei entsteht; hierauf setzt man 75 *cc* Salpetersäure von nicht über 1,2 spec. Gewichte zu, stellt die Schale heiss und löst unter Umrühren. Die Lösung spült man in ein Becherglas und setzt, wenn dieselbe nicht mehr zu heiss ist, 50—100 *cc* Molybdänsäurelösung *) zu, rührt gut durch, stellt das Becherglas unter häufigem Umrühren des Inhalts 4 Stunden lang warm (bis höchstens 80°), lässt erkalten, filtrirt und wäscht mit verdünnter Molybdänlösung aus. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf dem Filter in möglichst wenig Ammoniak gelöst und die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure versetzt, bis der entstehende Niederschlag schwer verschwindet. Nachdem das Glas völlig erkaltet ist, werden 15—25 *cc* Magnesialösung **) zugesetzt, stark gerührt, nach 6 Stunden abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser wenig gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Dem Filtrat vom phosphormolybdänsauren Ammoniak setzt man noch Ammoniak zu, stellt warm und beobachtet, ob sich nach weiteren 4 Stunden noch ein gelber Niederschlag bildet. Ist dies der Fall, so ist die Analyse fehlerhaft; man kann dann so viel wie möglich mit Ammoniak neutralisiren, noch Molybdänlösung zusetzen und den neu entstandenen Niederschlag dem alten zufügen.

In seiner Abhandlung über dehnbares Gusseisen und das Ausglühen der Stahle beschreibt Forguignon ***) die von ihm angewendeten Methoden zur Bestimmung von Kohlenstoff, Silicium, Mangan; ich begnüge mich auf diese Publication, welche wesentlich Neues nicht bringt, aufmerksam zu machen.

Prüfung der ätherischen Oele. In dieser Zeitschrift **12**, 332 ist auf Arbeiten Dragendorff's aufmerksam gemacht worden, welche die Prüfung ätherischer Oele mittelst Weingeistes bezwecken. Diese seiner Zeit nicht völlig durchgebildete Methode hat H. Hager †) weiter aus-

*) 115 *g* Molybdänsäure werden in 460 *g* Ammoniak von 0,96 spec. Gew. gelöst, 1 *l* Wasser zugesetzt und diese Lösung in 1 *l* Salpetersäure von nicht über 1,2 spec. Gew. gegossen, 1 Tag stehen gelassen und filtrirt.

**) Chlormagnesium 101,5 *g*, Chlorammonium 200 *g*, Ammoniakflüssigkeit 400 *g* (spec. Gew. 0,96), Wasser 1 *l*.

***) Annales de Chimie et de Physique [5. sér.] **23**, 433.

†) Pharm. Centralhalle **23**, 11.

gearbeitet. Hager löst ein Volumen des zu prüfenden ätherischen Oeles bei 16—18° C. in 2 Volumen absolutem Weingeist von 0,799 spec. Gew. und setzt, wenn eine klare Mischung erfolgt ist, Weingeist von 0,889 spec. Gew. (oder 70,9 Volumprocent) tropfenweise unter Umrühren zu, bis die Mischung nach Verlauf einer Minute mässig trübe (kaum durchscheinend), aber weder milchig trübe noch auch durchscheinend geworden ist. Entstehen hierdurch bei 16—18° flockige Ausscheidungen, so liegt bei Anisöl, Rosenöl und ähnlichen Oelen auch eine Verfälschung mit Cetaceum, Paraffin, Ozokerit, Naphtalin etc. vor.

Auf Grund von Versuchen mit je 2—3 Sorten Oel gibt Verfasser für die einzelnen hier in Betracht kommenden Flüssigkeiten folgendes Verhalten bei Ausführung seiner Probe an:

Eine Mischung aus 1 Vol. ätherischem Oel und 2 Vol. absolutem Weingeist von 0,799 spec. Gew.	erfordert bis zur Trübung: Volume verdünnt. Weingeist von 0,886 spec. Gew.
Benzolum (in 9 Vol. verd. Weingeist löslich) . . .	10,0 — x
Carboneum sulfuratum (1,272)	0,8 — 0,9
Chloroformium (1,495)	10,0 — x
Nitrobenzin (Essence de Mirbane, 1,185)	10,0 — x
Ol. Absinthii (0,965)	3,5 — 5,0
« Absinthii Americ. (0,960)	8,0 — 10,0
« Amygdalar. amar. (1,055)	10,0 — x
« Anethi (0,880)	3,5 — 5,0
« Angelicae rad. (0,898)	0,5 — 0,7
« Angelicae sem. . . . . (milchig trübe)	— —
« animale foetid. dest. . . . . (auf Zusatz von 0,6 Vol. verd. Weingeist scheiden sich Oeltropfen ab)	0,4 — 0,6
« Anisi stellati (0,979)	1,2 — 1,4
« Anisi stellati recens (0,976)	0,8 — 1,0
« Anisi vulg. (0,990, sehr altes)	10,0 — x
« Anisi vulg. Russici (0,981)	1,3 — 1,5
« Arnicae	— —
« Aurantii cort. amar. (0,876)	0,35 — 0,5
« Aurantii (Hänsel's Patentöl)	9,0 — 10,0
« Aurantii dulcis (0,850)	0,3 — 0,5

Eine Mischung aus 1 Vol. ätherischem Oel und 2 Vol. absolutem Weingeist von 0,799 spec. Gew.	erfordert bis zur Trübung: Volume verdünnt. Weingeist von 0,886 spec. Gew.
Ol. Aurantii florum (0,870) . . , ...	2,5 — 3,3
« Bergamottae (0,875)	1,0 — 1,3
« Cajeputi viride (0,904)	8,0 — 10,0
« Cajeputi (0,920)	3,0 — 4,0
« Cajeputi (altes Oel)	5,0 — 8,0
« Calami (0,940 und 0,920)	0,9 — 1,1
« Cardamomi (0,980)	1,5 — 2,0
« Carvi (0,945)	3,0 — 5,0
« Carvi (altes Oel, 0,955)	8,0 — 10,0
(nicht löslich in 2—3 Vol. verd. Weingeist)	
« Carvi rectificat. (0,903)	1,8 — 2,0
« Caryophyllorum (1,060)	10,0 — x
(löslich in 2 Vol. verd. Weingeist)	
« Caryophylli stipit.	— —
(1,050 in 2 Vol. verd. Weingeist löslich)	
« Cascarillae (0,890)	1,0 — 1,2
« Chaberti (0,912)	1,0 — 1,2
« Chamomill. Roman.	2,5 — 5,0
(beim Zumischen von verd. Weingeist nur mässige wolkige Trübung)	
« Cinae (0,920)	10,0 — x
« Cinnamomi (1,030)	— —
« Cinnamomi Ceylanic.	15,0 — x
(1,030 ist in verdünntem Weingeist löslich)	
« Cinnamomi Cassiae (1,030)	2,0 — 2,5
« Citri corticis (0,870)	0,2 — 0,4
« Citri (Hänsel's Patentöl)	4,0 — 4,2
« Citri	0,3 — 0,4
(Terpen, erstes Destillat von 0,846 spec. Gew.)	
« Citronellae (Lemongrasöl 0,888)	6,0 — 10,0
« Copaivae (0,920)	0,3 — 0,35
« Coriandri (0,880)	5,0 — 10,0
« Cubebarum (0,945, trübe Mischung)	— —
« Cubebarum (0,920)	0,05 — 0,1
« Cumini (0,930)	3,0 — 3,5

Eine Mischung aus 1 Vol. ätherischem Oel und 2 Vol. absolutem Weingeist von 0,799 spec. Gew.	erfordert bis zur Trübung: Volume verdünnt. Weingeist von 0,886 spec. Gew.		
Ol. Dracunculi (0,970)	1,8	—	2,0
« Eucalypti (0,900; milchig trübe)	—		—
« Foeniculi (0,990)	0,8	—	1,1
« Foeniculi (sehr altes Oel)	1,3	—	1,5
« Gaultheriae (Wintergreenöl, 1,158)	7,0	—	10,0
« Hyssopi (1,002)	0,4	—	0,6
« Hyssopi (0,908)	1,8	—	2,0
« Juniperi bacc. (0,850 mit 0,5—2 Vol. absol. Weing. milchig trübe)	—		—
« Juniperi empyreumat. (1,005)	0,05	—	0.15
« Juniperi ligni (0,860)	0,5	—	0,75
« Kikekunemalo	0,4	—	0,6
« Lavandulae (0,890)	2,0	—	2,5
« Lavandulae (alte Sorte 00; 0,888)	10,0	—	x
« Lavandulae (zweite Sorte 0,883)	8,0	—	10,0
« Limettae (0,90)	0,15	—	0.3
« Linaloës (Elaphrii 0,865)	10,0	—	x
« Macidis (0,895)	0,6	—	0,9
« Majoranae (0,901)	1,5	—	2,5
« Melissae Germanic. (0,878)	3,0	—	3.3
« Menthae crispae (0,940)	0,8	—	1,1
« Menthae piperitae (0,915)	1,2	—	1,9
« Menthae piperitae (sehr altes Oel 0,925)	5,0	—	6,5
« Nigellae	0,2	—	0,4
« Origani Cretici (0,885) (mit 1 Vol. absolutem Weingeist milchig trübe)	—		—
« Palmae roseae	1,2	—	1,5
« Patchuli (0,980)	0,4	—	0,5
« Pelargonii rosei	1,6	—	2,0
« Petrae Italic. (0,784)	0,05	—	0,15
« Petroselini (0,950)	1,0	—	1,3
« Pini (mit 1—2 Vol. absolutem Weingeist milchig trübe, 0,910)	—		—
« Pini silvestris foliorum (?)	2,6	—	2,8

Eine Mischung aus 1 Vol. ätherischem Oel und 2 Vol. absolutem Weingeist von 0,799 spec. Gew.	erfordert bis zur Trübung: Volume verdünnt. Weingeist von 0,886 spec. Gew.		
Ol. Rosmarini Gallicum (0,894)	2,5	—	2,8
« Rosmarini Italicum (0,904)	4,0	—	5,0
« Rosae (0,860)	0,4	—	1,2
« Rutae (0,890)	4,0	—	5,0
« Sabinae (0,898)	0,5	—	0,7
« Salviae (0,920)	1,5	—	1,8
« Santali ligni (ostind. 0,980)	4,0	—	5,0
« Sassafras (1,060)	1,7	—	1,8
« Sassafras (sehr alt 1,080)	3,5	—	4,0
« Saturejae	2,5	—	3,0
« Saturejae (sehr alt)	6,0	—	6,5
« Serpylli (0,905)	0,5	—	0,75
« Sinapis aeth. (in 4 Vol. verdünntem Weingeist löslich, 1,012)	10,0	—	x
« Spicae (0,908)	10,0	—	x
« Succini rectificat. (0,858)	0,3	—	0,5
« Tanaceti (0,920)	2,0	—	2,5
« Terebinth. crud., rectificat. (0,890) (milchig trübe)	—		—
« Thymi (0,895)	1,0	—	1,4
« Unonae odorat. (1,009, Ylang-Ylang)	0,7	—	0,9
« Valeriane (0,970)	3,5	—	4,5
« Verbenae (0,895 und 0,863) (milchig trübe)	—		—
« Vetiveriae (Anatheri muricati, 0,923)	0,9	—	1,1
« Vincae pervincae	7,0	—	10,0

Wie ersichtlich, trüben sich die meisten Terpene und Ol. Copaivae balsami schon bei geringem Zusatz von verdünntem Weingeist, auch die so häufig zur Verfälschung gebrauchten Coniferenöle werden schon mit 1—2 Vol. verdünntem Weingeist trübe, so dass dieselben als Beimischung der in verdünntem Weingeist leichter löslichen Oele mit Hülfe der Weingeistprobe wie auch die fetten Oele wohl erkannt werden könnten. Benzol, Weingeist, Chloroform etc. vermehren die Löslichkeit in verdünntem Weingeist, Terpene, Schwefelkohlenstoff, Copaivaöl mindern dieselbe.

Wo in der Tabelle x Volumina angegeben sind, ist das betreffende Oel gewöhnlich auch in jenem verdünnten Weingeist löslich; wenn die Mischung mit 2 Vol. absolutem Weingeist trübe oder milchig trübe ist, so ist dies einfach durch trübe oder milchigtrübe angegeben und auch wohl das Maass des absoluten Weingeistes notirt.

Auf die speciellen Angaben Hager's über die Prüfung von Thymianöl*) kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

Zur Unterscheidung von Pfefferminzöl von dem ätherischen Oel aus Erigeron canadense, durch welches ersteres vielfach verunreinigt sein soll, machen F. Vigier und Ch. Cloëz**) folgende Angaben. Concentrirte Kalilauge verseift Erigeronöl nicht, aber färbt es in der Kälte orange, beim Erhitzen wird die Farbe dunkler, bis sich ein Theil des Oeles als röthlich-purpurfarbige, zähe Masse abscheidet. Die Reaction tritt nicht ein, wenn das Oel frisch bei 170° C. destillirt ist. Reines Menthaöl gibt mit Kalilauge in der Kälte eine weisse Emulsion, beim Erwärmen nimmt die Mischung eine schwache, rein gelbe Färbung an; nach Zufügung einiger Tropfen Erigeronöl erscheint beim Schütteln und Erwärmen schnell die orangerothe Färbung. Menthaöl ist vollständig löslich, Erigeronöl vollständig unlöslich in seinem eignen Volumen 85procentigen Alkohols bei 15° C. Gibt daher eine verdächtige Probe beim Schütteln mit ihrem gleichen Volumen 85procentigen Alkohols eine trübe Mischung, so ist Erigeronöl oder ein ähnliches Oel (Eucalyptusöl, Terpentinöl) zugegen; das Unlösliche wird sich in 24 Stunden abscheiden. Ein Pfefferminzöl, welches diese Probe nicht aushält, nur eine schwache Linksdrehung***) im polarisirten Licht zeigt, und mit Aetzkali eine orangerothe Färbung gibt, ist sicher zu verwerfen.

Pennyroyalöl soll man nach J. J. Quetting & Cie.†) im Pfefferminzöl entdecken können, wenn man zu einer im Glasmörser bewirkten, klaren Mischung von Chloralhydrat mit seinem halben Volumen concentrirter Schwefelsäure und einigen Tropfen Alkohol gleiche Theile des Untersuchungsobjectes in einer Porzellanschale setzt und sorgfältig mischt. Reines Oel gibt eine schöne Kirschfarbe, pennyroyalölhaltiges wird mehr oder minder dunkel olivengrün.

---

*) Pharm. Centralhalle **23**, 308.

) Union pharmaceutique durch New Remedies **11, 18.

***) Flückiger und Hanbury (Pharmacographia 1874 p. 434) geben an, dass reines Pfefferminzöl in 50 *mm* langer Schicht — 14,2° dreht. W. L.

†) Chemical News **11** 24.

Zur Unterscheidung von Olivenöl und Baumwollsamenöl erwärmt Conroy*) 9 Theile Oel mit 1 Theil Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und rührt bis zur Beendigung der Reaction. Reines Olivenöl erstarrt nach dem Abkühlen binnen 1—2 Stunden zu einer gelblichen, festen Masse, Baumwollsamenöl wird orangeroth und bleibt flüssig. In warmer Jahreszeit muss man künstlich abkühlen. Man soll an der Färbung noch 5% Baumwollsamenöl im Olivenöle erkennen können. Zecchini**) schüttelt 4 *cc* des zu prüfenden Oeles mit 10 *cc* farbloser Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und lässt dann ruhig stehen. Das Oel erscheint braun gefärbt, wenn es Baumwollsamenöl enthielt; Olivenöl färbt sich nicht dunkler.

Zur Bestimmung von Neutralfett in Fettsäuregemengen hat Max Gröger***) die Methode Hausamann's†) derart erweitert resp. umgearbeitet, dass es gelingt, mit Hülfe des neuen Verfahrens ein beliebiges Neutralfett, welchem irgendwelche freie Fettsäuren beigemengt sind, ††) sowie diese letzteren genau zu bestimmen. Mit Hülfe desselben kann man also z. B. die Menge Talg bestimmen, welche einer Stearinkerzenmasse zugesetzt worden ist, um sie billiger zu machen, oder die Menge Cocosöl, welche sich in den sogenannten Compositkerzen vorfindet. Zur Ausführung werden 4—8 *g* (je nach dem grösseren oder kleineren Gehalte an Neutralfett) der Fettsäuremasse in einem ungefähr 300 *cc* fassenden Kolben mit 50 *cc* Weingeist von etwa 96% Tralles durch Erhitzen bis zum gelinden Sieden gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Phenol-Phtaleïnlösung so lange mit alkoholischer Halbnormalkalilauge versetzt, bis die Rothfärbung beim Schütteln nicht mehr sofort verschwindet. Sodann verdünnt man mit 150 *cc* Wasser, schüttelt nach dem Erkalten mit 60—100 *cc* Aether gut durch, pipettirt nach dem Absetzen die unter der Aetherschicht befindliche, völlig klar gewordene Seifenlösung†††) zum grössten Theile so ab, dass nichts von der darüber

*) Pharm. Journ. and Transactions 1881 p. 933 durch Dingler's polytechn. Journ. **243**, 324; Zeitschrift d. Oesterr. Apotheker-Vereines **20**, 20.

) Pharm. Zeitschr. f. Russland **21, 412.

***) Dingler's polyt. Journ. **244**, 303.

†) Diese Zeitschrift **21**, 447.

††) Hausamann's Methode ist speciell für die Autoclavenmassen der Stearinfabrikation ausgearbeitet, bei welchen die freien Fettsäuren aus dem betreffenden Neutralfett selbst entstehen.

†††) Dieselbe enthält bei gewöhnlicher Temperatur nur eine ganz unbedeutende Menge Neutralfett; bei einigen Versuchen nahmen 100 *cc* mit Aether gesättigten

schwimmenden Aetherschicht mitgerissen wird, verdünnt stark mit Wasser und erhitzt so lange zum Kochen, bis Aether und Weingeist vollständig verflüchtigt sind. Sodann setzt man durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure die Fettsäuren in Freiheit, wäscht dieselben mit heissem Wasser, bis letzteres keine saure Reaction mehr annimmt,*) lässt erkalten und bestimmt das Aequivalentgewicht der vorher sorgfältig getrockneten Fettsäuren durch Titration einer gewogenen Menge mit halbnormaler alkoholischer Kalilösung.**) Die Anzahl der zur Neutralisation der freien Fettsäuren in dem neutralfetthaltigen Gemenge verbrauchten Cubikcentimeter Normalalkali, mit dem tausendsten Theile des so gefundenen Aequivalentgewichtes multiplicirt, gibt das Gewicht der gesuchten Fettsäuren, somit auch die Menge des vorhandenen Neutralfettes. Die ätherische Lösung des letzteren kann man verdunsten und den Rückstand auf seine Beschaffenheit prüfen.

Eine Werthbestimmung der Kaliumsulfocarbonate des Handels führt Guyot Dannecy***) aus, indem er in einen Zweiliterkolben ein Liter zehnprocentige Chlorzinklösung gibt und die Kolbenöffnung mit einem doppelt durchbohrten Kork verschliesst, dessen eine Durchbohrung ein bis nahe auf den Boden des Kolbens reichendes Trichterrohr trägt, während das in der anderen sitzende, rechtwinklig gebogene Rohr die Dämpfe durch einen von kaltem Wasser umflossenen Kühler nach einer in Eiswasser liegenden Vorlage zu führen bestimmt ist. Nachdem die Dichtigkeit des Verschlusses geprüft ist, erwärmt man den Kolben im Wasserbade. Hat die Chlorzinklösung 60° erreicht, so wird das Kaliumsulfocarbonat durch die Trichterröhre in kleinen Portionen zugegeben, wobei man jedesmal wartet, bis das durch den entweichenden Schwefelkohlenstoff veranlasste Aufschäumen aufgehört hat, und nach beendeter

etwa 25procentigen Weingeists (ohne Seifezusatz), wie er als Lösungsmittel in dieser unteren Schicht vorliegt, weniger als 1 *mg* Neutralfett auf.

*) Die Methode würde so für Fettsäuregemenge, welche wasserlösliche Fettsäuren enthalten, nicht anwendbar sein. W. L.

**) Der Titer des Kalis verändert sich sehr schnell, so dass derselbe mindestens alle 2 Tage neu festgestellt werden müsste. Wird die Kalilösung braun, so kann man sie durch Schütteln mit frischem, fein gepulvertem Spodium entfärben, doch verringert sich hierbei der Titer. Am besten bewahrt man die alkoholische Kalilösung in einer Flasche auf, deren Boden mit grobgepulvertem, durch Sieben von allem Staube befreitem Spodium bedeckt ist; sie behält dann lange Zeit eine ganz blassgelbe Färbung und erscheint in der Bürette fast farblos.

***) Journal de Pharm. et de Chimie durch Pharm. Ztg. **27**, 740.

Destillation sowohl die Menge des erhaltenen Schwefelkohlenstoffs als auch diejenige des gesammelten und getrockneten Schwefelzinks bestimmt.

Ueber die Erkennung echten Buchentheerkreosots *) macht H. Hager **) Angaben. Reines Buchentheerkreosot ist in seinem doppelten Volum entwässerten Glycerins unlöslich und gibt damit eine milchig weisse oder weissliche Mischung, die nicht gefärbt sein soll. Andere Kreosote lösen sich klar im doppelten Volumen Glycerin. Zur Prüfung auf Phenol mischt man 3 Vol. eines 75procentigen Glycerins mit 1 Vol. des verdächtigen Kreosots und schüttelt kräftig um. Nach dem Absetzen haben sich zwei Schichten gebildet, eine trübe untere und eine leichtere. Letztere besteht aus dem Kreosot, ***) welches an die untere Schicht seinen Phenolgehalt abgegeben hat, und dessen Volum dem Phenolgehalt entsprechend geringer geworden ist. Um letzteren völlig (bis 98 %) aus dem Kreosot zu entfernen, muss man nochmals mit eben so viel 75procentigem Glycerin schütteln, als man bereits angewendet hatte. Auch beim Ausschütteln mit 5procentigem Ammon geht das Phenol in letzteres über, während das Buchentheerkreosot ungelöst bleibt. Mit dem gleichen Volumen Natronlauge von 1,334 spec. Gew. gemischt, soll unter schwacher Wärmeentwickelung eine klare gelbe Lösung entstehen, welche flüssig bleibt. 1 Vol. Buchentheerkreosot löst sich in 2 Vol. Petroleumbenzin vollständig klar auf, die Lösung ist fast farblos oder gelblich. Kreosot mit nur 5 % Phenol oder Kresol gibt eine trübe Mischung. Die Lösung des Kreosotes in Petroleumbenzin theilt man in 3 Theile, den ersten derselben schüttelt man mit einem gleichen Volumen Aetzammon, den zweiten mit Aetznatronlauge von 1,160 spec. Gew. kräftig durch; bei keiner Probe darf im Verlaufe einer halben Stunde eine dunkle Färbung eintreten. Die dritte Portion soll, mit dem gleichen Volumen Aetzbarytwasser geschüttelt, weder eine blaue, noch violette, noch rothe Färbung entstehen lassen, gleichgültig in welcher der beiden Schichten die Färbung auftritt. Sie würde Theerbestandtheile anzeigen, welche nicht im Kreosot vorhanden sein sollen. Schüttelt man 1 Vol. Kreosot mit 2 Vol. eines 15—18 procentigen

*) Vergl. diese Zeitschrift **6**, 491; **13**, 236; **16**, 129; **19**, 210.

) Pharm. Centralhalle **23, 321.

***) Die früher von Grätzel (Archiv d. Pharm. 1877, 1. Hälfte, p. 136) und von Hager gemachte Beobachtung, dass Kreosot mit Glycerin geschüttelt sein Volumen um die Hälfte vermehre, fand sich bei dem unzweifelhaft echten Buchentheerkreosot der Firma Hartmann & Hauers in Hannover nicht bestätigt.

Ammoniaks, so ist nach einer halben Stunde das echte, reine Kreosot höchstens citronengelb gefärbt und die wässrige obere Schicht ist graugelblich oder sonst blassfarbig. Von 10procentigem Ammoniak würde bei Ausführung dieser Probe ein doppelt so grosses Volumen anzuwenden sein. Gleiche Volumina Kreosot und Collodium müssen eine noch nach Verlauf einer halben Stunde flüssige Mischung geben.

Die Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Chinarinden nach den Methoden von Prollius,*) Moens,**) De Vrij,***) Stoeder,†) Eykmann,††) Hager,†††) und Gunning§) ist von H. Meyer§§) vergleichend kritisch bearbeitet worden. Seine Versuche haben ihm folgende Resultate ergeben:

Durch wiederholte Auskochung fein pulverisirter Chinarinde mit frisch dargestelltem Kalkhydrate und 90procentigem Alkohol während einer Stunde wird die Gesammtmenge der in der Rinde vorhandenen China-Alkaloide in Lösung gebracht und kann durch Deplacirung des Chinakalkes gewonnen werden. Eine vorhergehende Maceration mit verdünnter Schwefelsäure (wie sie z. B. auch Hielbig§§§) empfiehlt), wird nur dort von Einfluss sein, wo die Extraction sehr unvollständig ist, wie bei der Methode von Prollius, kann jedoch das bei Kalkalkohol-Auskochung erhaltene Resultat nicht erhöhen. Bei Abscheidung der Alkaloide ist die Ausschüttelung bei Weitem der Fällung vorzuziehen. Die Abscheidung von Chinovasäure, Chinovin und wachsartigem Fett geschieht ohne Verlust, wenn das alkoholische Infusum, vor der Verdampfung, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss vermischt wird und dann die Verdunstung allmählich und unter Umrühren stattfindet.

*) Diese Zeitschrift **22**, 132.

) Diese Zeitschrift **20, 308.

***) Diese Zeitschrift **4**, 202; **22**, 133; Haaxmann's Tydschrift 1880 p. 16.

†) Diese Zeitschrift **20**, 144.

††) Haaxmann's Tydschrift 1881 p. 131.

†††) Siehe dessen Commentar zur Pharmacopoea Germanica (1873) Bd. I p. 527.

§) Diese Zeitschrift **9**, 498. H. Meyer gibt an, dass das „Maandblad van Natuurwetenschappen“ 1870 das einzige Organ sei, worin er Gunning's Methode erwähnt gefunden habe. Diese Angabe bezieht sich vermuthlich nur auf holländische Journale. W. L.

§§) Archiv d. Pharm. **220**, 721, 801; vom Verfasser eingesandt.

§§§) Diese Zeitschrift **20**, 144.

Die Masse ist dann in feinflockigem Zustand in der Flüssigkeit vertheilt und lässt sich so leicht und schnell aussüssen.

Durch Extrahiren des Chinarindenpulvers mit Säuren (De Vrij, Hager), Chloroform und Eisessig (Eykmann), Chloroform, Alkohol und Ammoniak (Prollius) lässt sich nicht der Gesammtalkaloidgehalt in Lösung bringen, ein Theil der Alkaloide bleibt ungelöst in der Rinde zurück. Die Methoden von Gunning und Prollius geben zu hohe Resultate, weil bei denselben Verunreinigungen (Chinovasaurer Kalk, Chinovinkalk, wachsähnliches Fett) mit den Alkaloiden gewogen und als letztere angesehen werden.

Zur Bestimmung der China-Alkaloide verfährt man nach H. Meyer am besten, indem man in einen tarirten Kolben 10 *g* des feinen Chinapulvers gibt, mit 12 *g* frisch bereitetem Kalkhydrat und 180 *cc* Alkohol von 90% im Wasserbade eine Stunde lang kochen lässt. Nach vollständigem Erkalten bringt man das Gewicht des Kolbeninhalts durch Zusatz von 90procentigem Alkohol auf 190 *g*, schüttelt tüchtig, lässt absetzen und filtrirt 100 *cc* Flüssigkeit ab. Das specifische Gewicht des Filtrates wird durchschnittlich 0,84 sein. Im Kolben kann man nun 22 *g* (10 + 12) feste Substanz, mithin 190—22 = 168 *g* Flüssigkeit annehmen. Die Hälfte derselben, 84 *g* = 100 *cc* Filtrat, enthält somit die Alkaloide aus 5 *g* Rinde. Man verdunstet diese 100 *cc* Filtrat nach Zugabe von 20 *cc* einprocentiger Schwefelsäure in einer Schale auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren, bis der Alkohol verjagt ist, wodurch sich Chinovasäure, Chinovin und wachsartiges Fett absondern und in der nun ungefähr noch 10 *cc* betragenden Flüssigkeit suspendirt bleiben; nach der Abkühlung fügt man noch 10 *cc* destillirtes Wasser hinzu, filtrirt in einen Scheidetrichter von etwa 150 *cc* Inhalt und wäscht Schale und Filter wiederholt mit destillirtem Wasser aus, bis das Filtrat durch Pikrinsäure nicht mehr gefällt wird.

In den Scheidetrichter bringt man jetzt 50 *cc* Chloroform und Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction, worauf man ausschüttelt. Nach beendeter Klärung lässt man das Chloroform in ein tarirtes Kölbchen ablaufen, destillirt im Wasserbade, trocknet den Rückstand im Kölbchen bei 110° nnd wägt. Die Ausschüttelung mit Chloroform muss so lange wiederholt werden, als letzteres noch wägbare Mengen aufnimmt. In der Regel genügen drei Ausschüttelungen. Das Gewicht des getrockneten Kölbcheninhalts entspricht dem Gesammtgewicht der Alkaloide aus 5 *g* Rinde.

Opium. H. Hager*) macht darauf aufmerksam, dass neuerdings Opium in den Handel kommt, welches aus den durch Fällung mit Ammoniak vom grössten Theil des Morphiums befreiten und zur Extractdicke eingedampften Auszügen guten Opiums, die wieder mit den Rückständen der Extraction vermischt und zu Kuchen geformt werden, untermischt sei. Die Verfälschung würde durch eine Bestimmung des nach Zusatz von Kalilauge**) abzudestillirenden Ammoniaks nachweisbar sein. Normales Opium enthält nur circa 0,5 % Ammoniak.

Bezüglich Prüfung der Benzoësäure wird im Anschluss an die in dieser Zeitschrift **21,** 604 aufgezählten Arbeiten hier noch auf die Veröffentlichungen der Firma Gehe & Cie.***), von O. Schlickum †), H. Hager††) und C. Schneider†††) aufmerksam gemacht.

Pankreatin §) soll nach den Vorschlägen der französischen Pharmacopöe-Commission §§) zu 0,2 *g* in 25 *g* Wasser gelöst 5 *g* Fibrin bei 50⁰ innerhalb 6 Stunden so vollständig verflüssigen, dass im Filtrate durch Salpetersäure kaum eine Trübung entsteht. Ferner soll die gleiche Menge Pankreatin 100 *g* Stärkekleister aus 5 *g* Amylum bereitet so vollständig verzuckern, dass das rasch abfliessende Filtrat sein vierfaches Volumen Fehling'scher Lösung entfärbt.

Ueber die Werthbestimmung der Peptone des Handels haben Henninger sowie Defresne §§§) Angaben gemacht, auf welche hier aufmerksam gemacht wird, da die genannten Körper in Deutschland kaum gebraucht werden.

---

*) Pharmaceut. Centralhalle **23,** 26.

**) Für einen an stickstoffhaltigen Substanzen so reichen Körper wie Opium, dürfte es sich empfehlen, statt der Kalilauge gebrannte Magnesia anzuwenden, oder die Bestimmung des Ammons nach Schlösing vorzunehmen (Fresenius quantitative Analyse 6. Aufl., Bd. I § 99.) W. L.

***) Pharm. Ztg. **27,** 780.

†) Pharm. Ztg. **17,** 792.

††) Commentar zur Pharmacopoea German. ed. alt. Vol. 1. p. 59 u. 62.

†††) Archiv d. Pharm. **220,** 892.

§) Vergl. diese Zeitschrift **21,** 602, doch ist hier nach einer Druckfehlerberichtigung in New Remedies **11,** 193 in der Anmerkung statt „1 grain (0,069)" zu lesen „1 Gramm" Stärke in 100 *cc* Wasser.

§§) Pharm. Ztg. **27,** 706.

§§§) Pharm. Handelsblatt [N. F.] No. 6.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Ueber den Nachweis von Quecksilber in thierischen Substanzen. Auf Grund zahlreicher einschlägiger Erfahrungen nimmt Heinrich Paschkis*) das Verfahren von E. Ludwig**) in Schutz gegen die Bemerkung V. Lehmann's***), dasselbe sei schwierig, sehr complicirt und zeitraubend. Dies trifft nach Paschkis für einen einigermassen geübten Analytiker nicht zu. Das Verfahren von Fürbringer†) sei wohl etwas einfacher und rascher durchzuführen, aber eine so innige Berührung der Flüssigkeitstheilchen wie mit Zinkstaub sei auch mit der feinsten Messingwolle nicht zu erzielen. Paschkis gibt daher für Fälle, wo es sich um genauen Nachweis minimaler Mengen handelt, dem Ludwig'schen Verfahren den Vorzug.

Dasselbe gestattet übrigens noch eine Vereinfachung. Wird der Zinkstaub nach dem Schütteln mit Harn durch Decantiren mit kalihaltigem Wasser gewaschen, dann auf dem Wasserbade getrocknet, oder auch durch Waschen mit Alkohol und Aether von Wasser befreit, so gibt er beim Erhitzen keine brenzlichen Producte ab und es kann das Vorlegen von Kupferoxyd und trockenem Zinkstaub ohne Nachtheil unterlassen werden.

Statt Zinkstaubs kann zur Aufnahme des Quecksilbers auch Flittergold verwendet werden, wie zuerst Fürbringer versucht hat. Dasselbe wird nach der Amalgamirung mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, (Filtration ist zu vermeiden, weil die Goldblättchen am Papier haften), in einem Uhrglas auf dem Wasserbad getrocknet, dann zu einem kleinen Kügelchen zusammengeknetet und in ein unten zugeschmolzenes, dickwandiges Glasröhrchen von etwa 3 *mm* lichter Weite gebracht. Das offene Ende der Röhre wird nun in eine Capillare ausgezogen und in derselben der Quecksilberjodidbeschlag in der gewöhnlichen Weise hervorgerufen.

Das Zerstören des Harnes mit Kaliumchlorat und Salzsäure, wie es V. Lehmann für das Fürbringer'sche Verfahren empfiehlt,

*) Zeitschrift f. physiologische Chemie **6**, 495.
) Diese Zeitschrift **17, 395 und **20**, 475.
***) Diese Zeitschrift **21**, 472.
†) Diese Zeitschrift **17**, 526.

findet Paschkis weder bei dieser noch einer anderen der genannten Methoden nöthig. Trotzdem lässt die Empfindlichkeit des Nachweises nichts zu wünschen übrig. Sowohl mit den verschiedenen Modificationen der Ludwig'schen Methode als mit dem Verfahren von Fürbringer vermochte Paschkis noch 0,0002 *g* Sublimat in 400 *cc* Harn nachzuweisen.

Ueber Nachweis und Bestimmung von Aceton im Harn berichtet R. v. Jaksch*). Wird normaler Harn der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat geringe Mengen einer die Lieben'sche Jodoformprobe gebenden Substanz. In reichlicherer Menge wird dieselbe unter pathologischen Verhältnissen, namentlich bei andauernd hohem Fieber und bei Diabetes angetroffen. Die aus Fieberharn durch fractionirte Destillation isolirte Substanz erwies sich v. Jaksch als Aceton, sonach als derselbe Körper, dessen Auftreten im Harn Diabetischer bereits von Kaulich und Anderen**) festgestellt worden ist.

Behufs Prüfung von Harn auf Aceton unterwirft v. Jaksch $^1/_4$ bis $^1/_2$ *l* desselben nach Zusatz einer mässigen Menge Salzsäure der Destillation und versetzt die ersten übergehenden Tropfen mit Natronlauge und Jodjodkaliumlösung. Das Destillat normaler Harne zeigt dabei schon bei gewöhnlicher Temperatur nach Verlauf von 2—3 Minuten eine Trübung; enthält das Destillat mehr wie Spuren Aceton, so tritt die Trübung sofort ein. Das entstandene Jodoform ist an seinem Geruch, an seiner Fähigkeit, beim Erhitzen der Probe sich mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen und in dem kälteren Theil des Reagensglases krystallinisch abzusetzen, endlich bei mikroskopischer Untersuchung an der Krystallform — sechsstrahligen Sternen oder sechsseitigen Plättchen — unschwer zu erkennen. Hat sich das Jodoform nicht deutlich krystallinisch abgeschieden, so schüttelt man die Probe mit alkoholfreiem Aether, hebt denselben ab und lässt ihn verdunsten, wobei das Jodoform in Krystallen zurückbleibt.

Das Ansäuern des Harns vor der Destillation hat den Zweck einerseits das Schäumen zu mässigen, andererseits das Uebergehen von kohlensaurem Ammoniak zu verhindern, welches das Resultat der Jodoformprobe durch Bildung eines schwarzen Niederschlags von Jodstickstoff zu

---

*) Zeitschrift f. physiol. Chemie **6**, 541 und Zeitschrift für klinische Medicin **5**, Heft 3.

) Vergl. diese Zeitschrift **14, 418; **17**, 522.

trüben im Stande ist. Derselbe lässt sich übrigens auch durch Mehrzusatz von Natron zum Verschwinden bringen.

Von flüchtigen Substanzen, welche die Jodoformreaction geben, ist im Harn neben Aceton mehrfach Alkohol nachgewiesen worden. Seine Menge tritt jedoch nach v. Jaksch jener des Acetons gegenüber stets zurück. Auch entspricht die Jodoformprobe, die man in Harndestillaten erhält, in ihrem Auftreten der Reaction, welche verdünnte Acetonlösungen bieten; die Ausscheidung des Jodoforms erfolgt nämlich sofort oder in wenigen Minuten, während entsprechend stark verdünnte Lösungen von Alkohol sich erst nach längerem Stehen allmählich zu trüben pflegen. Zum Nachweis von merklichen Mengen Alkohol neben Aceton kann man sich der Reaction von Berthelot*) — Auftreten des Geruchs nach Benzoësäureäther auf successiven Zusatz von Benzoylchlorid und Natronlauge — bedienen.

Ferner theilt v. Jaksch ein maassanalytisches Verfahren mit, welches eine rasche Bestimmung des Acetons im Harn gestattet. Dasselbe ist den bekannten colorimetrischen Methoden nachgebildet, nur dient nicht die Intensität der Färbung als Maassstab, sondern man vergleicht dabei die Trübung, welche einerseits eine mit Jodlösung und Natronlauge versetzte Acetonlösung von bekanntem Gehalt, andererseits ein gleich behandelter Theil des Harndestillates darbietet.

Zur Ausführung der Bestimmung bedarf man einer Acetonlösung von bekanntem Gehalt, zweckmässig 0,25 *g* reines Aceton im Liter enthaltend, und einer Zehntelnormallösung von Jod in Jodkalium. Ferner kommen zwei etwa 30 *cc* fassende Glaströge mit planparallelen Wänden von genau gleicher Weite und vier Büretten in Verwendung, von denen man zwei mit den oben genannten Lösungen, die dritte mit Natronlauge von mittlerer Concentration, die vierte mit Wasser füllt. Der Verlauf der Bestimmung ist folgender: 100 *cc* des zu untersuchenden normal sauer reagirenden oder mit Säure bis zu schwach saurer Reaction versetzten Harnes werden mit höchstens 3 *cc* concentrirter Salzsäure**) angesäuert und aus einem Destillirkölbchen von einem Viertelliter Inhalt vorsichtig bis auf einige Cubikcentimeter abdestillirt. Von dem wieder auf 100 *cc* aufgefüllten Destillate wird ein aliquoter Theil z. B.

*) Diese Zeitschrift **11**, 93.

**) Bei Anwendung von mehr Säure kann ein Theil des Acetons für die Bestimmung verloren gehen.

5 *cc* in den einen Glastrog gebracht und mit 3 *cc* Jodlösung und 2 *cc* Natronlauge, welche Mengen für alle Fälle genügen, versetzt. In dem zweiten Glastrog bringt man 1 oder 2 *cc* der Acetonlösung von bekanntem Gehalt mit den gleichen Mengen Jodlösung und Natronlauge zusammen. Beide Proben werden ohne Verzug gut gemischt, eine Viertelstunde stehen gelassen und dann die Trübungen der frisch aufgerührten Flüssigkeiten genau verglichen. Dies gelingt am besten, wenn man bei gleichmässiger Beleuchtung der Tröge unter Abblendung anderen Lichtes durch die Flüssigkeiten nach einem scharf begrenzten schwarzen Gegenstand blickt, z. B. nach einem aus Hartgummi hergestellten, breiten Rahmen, in dessen Oeffnung ein schwarzer Faden horizontal ausgespannt ist. Dabei muss der helle Hintergrund lichtstark und von gleichmässiger Beschaffenheit sein. Die trübere der in den Trögen befindlichen Flüssigkeiten wird nun mit gemessenen Mengen Wasser so lang verdünnt, bis die Intensität der Trübung beiderseits gleich stark erscheint. Von der Farbennüance der Flüssigkeit muss dabei ganz abgesehen werden. Gleiche Trübung in beiden Proben entspricht gleichem Procentgehalt derselben und unter Berücksichtigung der stattgehabten Verdünnung lässt sich aus der angewandten Menge Aceton der Gehalt des Harndestillats in einfacher Weise berechnen. v. Jaksch gibt die Formel $x = \frac{A \times V}{V^1}$, worin x das Gewicht Aceton in dem verwendeten Volum des Harndestillats, A das Gewicht des Acetons in der Controlprobe, V das Gesammtvolumen der Destillatprobe, V^1 das Gesammtvolumen der Vergleichsprobe am Schlusse der Titrirung bezeichnet.

Das Verfahren gibt, nach den mitgetheilten Belegen zu schliessen, selbst bei sehr geringem Acetongehalt hinreichend genaue Zahlen, doch muss die gegebene Vorschrift sorgfältig eingehalten werden. Besonderes Gewicht legt v. Jaksch darauf, dass beide Proben gleichzeitig angestellt werden. Die Trübung nimmt nämlich in den ersten 4—5 Minuten nach Zusatz von Jodlösung und Natron zu, dann wieder, wegen Körnigwerden des Jodoforms, ab und wird erst nach einer Viertelstunde stationär. Ferner müssen Jodlösung und Natron in beiden Proben in gleicher Reihenfolge zugesetzt und die Flüssigkeiten sofort darauf gemischt werden.

Mit Hülfe dieses Verfahrens fand v. Jaksch, dass normaler Harn nur sehr kleine Mengen Aceton — höchstens 0,01 *g* in der Tagesmenge — enthält. Die unter pathologischen Verhältnissen, beim Fieber, bei

Diabetes ausgeschiedene Menge Aceton kann in 24 Stunden bis an ein halbes Gramm betragen.

Diese pathologische (febrile, diabetische etc.) Acetonurie ist sehr wohl zu unterscheiden von jenem Verhalten des Harns, wo in demselben eine mit Eisenchlorid sich roth färbende Substanz (Acetessigsäure) auftritt*). In diesem Falle enthält das Destillat des Harns reichlich Aceton, das dem Zerfallen der Acetessigsäure beim Kochen in Aceton und Kohlensäure seinen Ursprung verdankt. Diese pathologische Veränderung der Harnbeschaffenheit bezeichnet v. Jaksch als Diaceturie.

Ueber die Bestimmung des Harnstoffs mit Natriumhypobromit. J. R. Duggan**) führt dieselbe in der Weise aus, dass er die Harnstofflösung erst mit Natronlauge mischt und dann das Brom hinzufügt. Duggan erhielt so in fünfzehn Versuchen stets über 99 % Stickstoff.

Zur Bestimmung des Glykogens. Das übliche Verfahren zur quantitativen Abscheidung des Glykogens nach Brücke***) hat zur Voraussetzung, dass dieser Körper aus seiner wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol völlig ausgefällt werden kann. Wie E. Külz†) mehrfach beobachtete, kann auf die Vollständigkeit der Fällung der Mangel von Aschenbestandtheilen von Einfluss sein. Sehr aschenarme Präparate konnten aus ihren Lösungen überhaupt nicht mehr durch Alkohol ausgefällt werden, während sofort Niederschlag erfolgte, wenn eine geringe Menge Kochsalz hinzugefügt wurde.

Neue Harnfarbstoffe. Der trübe, faule Harn eines an Cystopyelitis und chronischer parenchymatöser Nephritis leidenden Kranken, den P. Plósz††) und L. v. Udránszky untersuchten, nahm beim Stehen an der Oberfläche eine grünlichbraune Farbe an, die, wenn der Harn von der Luft abgeschlossen wurde, wieder verschwand, bei fortdauernder Einwirkung der Luft schliesslich in's Röthliche überging. Die mikroskopische Untersuchung zeigte dann neben amorphem und krystallinischem Indigo strahlenförmig angeordnete Büschel von Nadeln oder rhombische Blättchen von lebhaft violettrother Farbe.

Zur Isolirung des Farbstoffs wurde der Harn mit Salzsäure angesäuert, um weitere Fäulniss und damit verbundene Reduction zu ver-

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 474.

) Amer. Chem. Journ. **4, 47—49. — Chemisches Centralblatt 1882, p. 645.

***) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 594.

†) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft z. Berlin **15**, 1300.

††) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **6**, 504.

hindern, und in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, bis die schmutzig röthliche Nüance erkennbar geworden war; dann wurde der Farbstoff mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt. Die Lösung zeigte im Spectroskop zwei gut erkennbare Absorptionsstreifen, einen zwischen D und E, näher zu D, den zweiten zwischen b und F, näher an F liegend. Sie wurde weder durch Luftzutritt noch durch Zusatz von Säuren oder Alkalien verändert. Beim Verdunsten hinterliess sie röthliche Krystalle.

Den gleichen Farbstoff beobachtete Plósz noch in dem Harn eines an chronischer Peritonitis leidenden Kranken. Ueber seine chemische Natur liegen nur Vermuthungen vor.

Einen anderen Farbstoff, das »Uroroseïn« fanden M. Nencki und N. Sieber*) im Harne bei verschiedenen Erkrankungen, Diabetes, Chlorose, Osteomalacie und anderen. Zum Nachweis desselben genügt es 50—100 *cc* Harn in der Kälte mit 5—10 *cc* 25procentiger Schwefelsäure oder auch Salzsäure zu versetzen. Enthält der Harn Uroroseïn, so geht seine gelbliche Farbe dadurch in's Röthliche bis schön Rosenrothe über. Der Farbstoff wird beim Schütteln mit Amylalkohol rasch von demselben aufgenommen. Die erhaltene amylalkoholische Lösung zeigt zwischen D und E, näher an D, einen charakteristischen Absorptionsstreifen.

Die Rothfärbung wird in uroroseïnhaltigen Harnen nur durch Mineralsäuren hervorgerufen; Eisessig, zum Beispiel, ist dazu ungeeignet. Durch Alkalizusatz wird sie zum Verschwinden gebracht, kehrt jedoch auf Zufügung von Säure im Ueberschuss wieder. Schütteln mit Zinkstaub entfärbt die saure alkoholische Lösung augenblicklich. In der filtrirten farblosen Flüssigkeit bildet sich beim Stehen an der Luft wieder Uroroseïn zurück.

Aethylaether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff nehmen den Farbstoff nicht auf, Essigaether nur schwierig.

Das Uroroseïn ist sehr zersetzlich; es verblasst am Lichte in wenigen Stunden, durch Eindampfen und Fäulniss wird es zerstört. Relativ concentrirtere Lösungen vermochten Nencki und Sieber in der Art zu erzielen, dass sie 1—3 Liter uroroseïnhaltigen Harnes auf dem Wasserbad in flachen Schalen rasch auf die Hälfte eindampften, die auf etwa 30° erkaltete Flüssigkeit mit Salz- oder Schwefelsäure ansäuerten, und den Farbstoff durch Zusatz von überschüssigem Natrium-

*) Journal f. praktische Chemie [N. F.] 26, 333.

acetat auf hineingebrachter entfetteter Wolle fixirten. Der mit Wasser sorgfältig ausgewaschenen Wolle lässt sich der Farbstoff durch kochenden absoluten Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, entziehen. Die so erhaltenen Lösungen sind haltbarer, als in anderer Weise hergestellte.

Zum Schluss machen Nencki und Sieber darauf aufmerksam, dass sich der Amylalkohol besser als ein anderes Lösungsmittel zum Ausschütteln und zum spectroskopischen Nachweis des Urobilins*) eignet.

Verhalten des Harns zu Sulfodiazobenzol. Nach P. Ehrlich**) bringen Diazoverbindungen in manchen Harnen charakteristische Färbung hervor. Die benutzte Lösung von Sulfodiazobenzol stellte Ehrlich in folgender Weise dar. Zu ungefähr einem halben Liter mit 30—50 *cc* reiner Salpetersäure angesäuerten Wassers wird Sulfanilsäure zugesetzt, bis ein Ueberschuss der schwer löslichen Säure am Boden zurückbleibt; hierauf die wässrige Lösung von einigen Körnchen Natriumnitrit unter Umschütteln zugesetzt. Das so erhaltene Reagens enthält nur sehr geringe Mengen Sulfodiazobenzol. Es behält bei nicht zu warmem Wetter seine Wirksamkeit einige Tage.

Normaler Harn mit dem gleichen Volum des Reagens versetzt zeigt keine Veränderung oder nur unbedeutende Gelbfärbung; auf Zusatz von Alkali geht die Färbung in Gelb oder Orange über, doch wird sie nie intensiv genug, um sich auch dem Schaum mitzutheilen. Auch die beim Stehen sich absetzenden Erdsalze bleiben meist ungefärbt.

In bestimmten pathologischen Harnen beobachtet man dagegen auf Zusatz von Reagens und Ammoniak das Auftreten einer mehr oder weniger deutlichen Carmin- oder Scharlachfarbe, deren Nüance am besten am Schaum beurtheilt werden kann. Die sich absetzenden Erdsalze zeigen nach zwölfstündigem Stehen eine rein grüne oder grünschwärzliche oder auch violette Zone.

Diese Reaction tritt mit Ausnahme der Lungenphthise nur bei fieberhaften Processen auf und zwar traf sie Ehrlich regelmässig bei Abdominaltyphus und Masern, minder constant bei anderen mit Fieber verlaufenden Affectionen an. Fast nie fand sie sich bei Pneumonie und Diphtheritis.

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 514.

) Zeitschrift f. klinische Medicin **5, 285.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Eine Neuberechnung der Atomgewichte aller Elemente hat Frank Wigglesworth Clarke*) ausgeführt. Der Zweck dieser Arbeit ist eine Zusammenstellung der wahrscheinlichsten Mittelwerthe aus allen Bestimmungen, welche überhaupt als hinreichend genau in Betracht gezogen werden können. Diese Mittelwerthe sind alle auf dieselbe mathematische Grundlage bezogen und aus den directen Versuchsdaten berechnet. Hinsichtlich der speciellen Beschreibung aller Atomgewichtsbestimmungen verweist der Verfasser ein für allemal auf das kürzlich erschienene Werk von George F. Becker: »Atomic Weight Determinations: a digest of the investigations published since 1814,«**) welches gewissermaassen die Einleitung zu der Arbeit des Verfassers ist.

Ich kann natürlich hier nicht auf die Einzelheiten des ganzen Buches eingehen, sondern muss mich auf die Wiedergabe der Tabelle beschränken, welche das Endergebniss aller Berechnungen zusammenfasst. Nur auf einen Gegenstand, das Verhältniss der Atomgewichtszahlen für Wasserstoff und Sauerstoff, will ich etwas näher eingehen, weil es die Grundlage für sehr viele Berechnungen ist, und weil es gerade in neuerer Zeit das allgemeine Interesse in ganz erhöhtem Maasse in Anspruch nimmt.

Der Verfasser führt aus, dass im Ganzen nach dreierlei Principien versucht worden sei das Verhältniss der betreffenden Atomgewichte zu bestimmen.

1) Durch die Synthese des Wassers, indem man Wasserstoff über glühendes Kupferoxyd leitet, 2) durch die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Wasserstoffs und Sauerstoffs und 3) durch Bestimmung der Wassermenge, welche aus einem bekannten Volumen Wasserstoff gebildet werden kann.

Nach der ersten Methode sind ausgeführt die Bestimmungen von Dulong und Berzelius,***) welche aber zu einer Entscheidung der

*) The constants of nature. Part V. Washington Smithsonian Institution 1882; vom Verfasser eingesandt.

**) The constants of nature. Part IV. Washington Smithsonian Institution 1880.

***) Die directe Zahl die sich daraus für Θ berechnet, ist 16,021. Reducirt man aber die Wägungen auf den luftleeren Raum, so ergibt sich, wie Clark (Philos. Mag. [3. ser.] **20**, 341) berechnet hat, 15,894.

vorliegenden Frage nicht genau genug sind, — die Bestimmungen von Dumas, die im Mittel ergeben H : Θ = 1 : 15,9607, und die Bestimmungen von Erdmann und Marchand, welche in einer Versuchsreihe im Mittel 1 : 15,9369 und in einer zweiten 1 : 16,0095 fanden. Clarke berechnet aus diesen Zahlen als Gesammtmittel der nach Princip 1 ausgeführten Bestimmungen das Verhältniss 1 : 15,9642.

Von den für die Berechnung nach Princip 2 etwa zu benutzenden Bestimmungen der specifischen Gewichte beider Gase zieht Clarke zur wirklichen Berechnung nur die von Dumas und Boussingault und namentlich die von Regnault in Betracht. Aus den Zahlen der ersten beiden ergibt sich H : O = 1 : 15,9538, aus denen Regnault's 1 : 15,9628. Als Gesammtmittel 1 : 15,9627.

Nach dem dritten Princip ist bis jetzt nur eine Bestimmung von J. Thomson veröffentlicht worden, jedoch ohne Angabe der Details, so dass sie sich zu einer directen Verwendung für den Zweck des Verfassers nicht eignet, zumal bei ihrer Berechnung das specifische Gewicht des Wasserstoffs bekannt sein muss. Die Zahl, welche sich aus dieser Bestimmung für Θ ergibt, ist 15,9605.

Wenn man die Mittel, welche nach den beiden ersten Methoden gefunden worden sind, zu einer Zahl vereinigt, so erhält man als nach dem jetzigen Stande unseres Wissens wahrscheinlichste Zahl Θ = **15,9633.**

Bis vor kurzem war der ganz allgemein von allen Chemikern gebrauchte Werth Θ = 16 (resp. O = 8) und erst in den letzten Jahren ist es immer mehr üblich geworden, statt dessen die Zahl Θ = 15,96 anzunehmen. Wodurch diese Veränderung hervorgerufen worden ist, lässt sich schwer erkennen, denn es sind keine neuen Bestimmungen ausgeführt worden, sondern es waren auch schon früher, als noch jedermann Θ = 16 annahm, dieselben oben angeführten Versuche längst ausgeführt. Stas, welcher häufig als der Urheber der Umänderung genannt wird, gebraucht in seinem klassischen Werke »Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse« *) immer den »hypothetischen« Werth Θ = 16 und stellt nur einmal die auf O = 15,96 bezogenen Zahlen zusammen. Er sagt dabei wörtlich folgendes: »Ich habe ausdrücklich bemerkt, dass alle diese Zahlen bestimmt sind, bezogen auf das hypothetisch gleich 16,00 gesetzte Atomgewicht des Sauerstoffs.

*) Deutsch von L. Aronstein, Leipzig 1867.

Wenn man sie auf den Wasserstoff als Einheit bezieht, so muss man sie nothwendiger Weise corrigiren wegen der Differenz, die zwischen dem durch die Erfahrung gefundenen und dem hypothetischen Atomgewicht des Sauerstoffs existirt. Das Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ist aber noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Aus allen Arbeiten, die über die Zusammensetzung des Wassers, über das specifische Gewicht des Wasserstoffs und Sauerstoffs, über das Verhältniss zwischen Chlorammonium und Silber ausgeführt sind, bin ich geneigt zu glauben, dass das Atomgewicht des Sauerstoffs die Zahl 15,96 nicht überschreiten kann, wenn man das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 setzt.«

Danach scheint mir, dass Stas das Verhältniss 1 : 15,96 noch nicht als hinreichend sicher bewiesen betrachtet, um es definitiv anzunehmen und es damit zur Grundlage einer gänzlich veränderten Ausdrucksweise der Atomgewichte zu machen. Er behält vielmehr, wie schon erwähnt, für den praktischen Gebrauch die hypothetische Zahl 16 (der aber doch, wenn auch nur hypothetisch, die Einheit H = 1 zu Grunde liegt) bei.

Trotzdem ist es ziemlich zweifellos, dass die Ausdrucksweise $\Theta = 15{,}96$ immer mehr Boden gewinnen wird, nur wäre es wünschenswerth, wenn alle auf diese Grundlage bezogenen Atomgewichte als solche deutlich benannt würden. Die Bezeichnung »Wasserstoff = 1« genügt dazu nicht, da auch die, welche $\Theta = 16$ schreiben, dem Wasserstoffatom doch den Werth 1 beilegen, so dass Verwechslungen fortwährend vorkommen müssen. Ganz unbedingt zu missbilligen ist es unter den besprochenen jetzigen Umständen, ein unbestimmtes Atomgewicht einfach in Form einer Zahl mitzutheilen, ohne die Einheit, auf die es sich bezieht, anzugeben. Am besten gibt man, wie dies auch Clarke in der folgenden Tabelle thut, die Werthe nach beiden Ausdrucksweisen an.*)

*) Die Originaltabelle von Clarke enthält nur die auf $\Theta = 15{,}9633$ und $\Theta = 16$ bezogenen Werthe.

Atomgewichte und Aequivalentgewichte aller Elemente.

Namen	Θ=15,9633	O=7.9816	Θ=16	O=8	Bemerkungen
Aluminium .	27.009	13.504	27.075	13.537	
Antimon. . .	119.955	119.955	120.231	120.231	nach Cooke und
Arsen	74.918	74.918	75.090	75.090	Schneider
Baryum . . .	136.763	68.381	137.007	68.503	
Beryllium . .	9.085	4.542	9.106	4.553	nach Nilson und
Blei	206.471	103.235	206.946	103.473	Pettersson (für
Bor.	10.941	10.941	10.966	10.966	Beryllerde Be O)
Brom	79.768	79.768	79,951	79.951	
Cadmium . .	111.835	55.917	112.092	56.046	
Cäsium . . .	132.583	132.583	132.918	132.918	
Calcium . . .	39.990	19.995	40.082	20.041	
Cer.	140.424	70.212	140.747	70.373	nach Bührig ist
Chlor	35,370	35.370	35.451	35.451	Ce 141.523 (Θ = 16)
Chrom	52.009	26,004	52.129	26.064	nach Siewert
Didym	144,573	72.286	144.906	72,453	Cleve findet für
Eisen.	55,913	27.956	56.042	28.021	$S\Theta_3$=80 Di=147,021
Erbium . . .	165,891	82.945	166.273	83.136	nur nach Cleve
Fluor	18.984	18,984	19,027	19,027	
Gallium . . .	68.854	34.427	68.963	34.481	unvollständig bestimmt
Gold	196,155	196.155	196,606	196.606	
Indium . . .	113,398	56,699	113,659	56,829	
Iridium . . .	192.651	96,325	193,094	96.547	nach Seubert
Jod	126.557	126,557	126,848	126,848	
Kalium . . .	39.019	39.019	39,109	39.109	
Kobalt	58.887	29,443	59,023	29,511	
Kohlenstoff .	11,9736	5,9868	12,0011	6,0005	
Kupfer	63,173	31,586	63.318	31,659	
Lanthan . . .	138,526	69,263	138,844	69,422	
Lithium . . .	7,0073	7,0073	7,0235	7,0235	
Magnesium .	23,959	11,979	24,014	12,007	nach Marchand und Scheerer
Mangan . . .	53.906	26,953	54,029	27,014	nach Schneider und
Molybdän . .	95,527	47,763	95.747	47.873	Rawack
Natrium . . .	22,998	22,998	23,051	23,051	
Nickel	57,928	28,964	58,062	29,031	nach Schneider, Sommaruga u. Lee.
Niob	93,812	93,812	94,027	94,027	nur nach einer Bestimmung
Osmium . . .	198,494	99,247	198,951	99,475	sehr zweifelhaft
Palladium . .	105,737	52,868	105,981	52,990	unsicher
Phosphor . .	30,958	30,958	31,029	31,029	

Namen	Θ=15,9633	O=7,9816	Θ=16	O=8	Bemerkungen
Platin	194,415	97,207	194,867	97,433	nach Seubert
Quecksilber .	199,712	99,856	200,171	100,085	
Rhodium . .	104,055	52,027	104,285	52,142	unsicher
Rubidium . .	85,251	85,251	85,529	85,529	
Ruthenium .	104,217	52,108	104,457	52,228	unsicher
Sauerstoff . .	15,9633	7,9816	16,000	8,000	
Scandium . .	43,980	21,990	44,081	22,040	
Schwefel. . .	31,984	15,992	32,058	16,029	
Selen.	78,797	39,398	78,978	39,489	
Silber	107,675	107,675	107,923	107,923	
Silicium . . .	28,195	14,097	28,260	14,130	sehr unsicher
Stickstoff . .	14,021	14,0210	14,029	14,029	
Strontium . .	87,374	43,687	87,575	43,787	
Tantal	182,144	182,144	182,562	182,562	
Tellur	127,960	63,980	128,254	64,127	unvollständig bestimmt
Thallium . .	203,715	203,715	204,183	204,183	nach Crookes
Thorium . . .	233,414	116,707	233,951	116,975	
Titan	49,846	24,923	49,961	24,980	unvollständig bestimmt
Uran	238,482	119,241	239,030	119,515	
Vanadin . . .	51,256	25,628	51,373	25,686	
Wasserstoff .	1,000	1,000	1,0023	1,0023	
Wismuth . .	207,523	207,523	208,001	208,001	nach Schneider
Wolfram. . .	183,610	91,805	184,032	92,016	
Ytterbium . .	172,761	86,380	173,158	86,579	$SΘ_3 = 80$ gäbe Yb = 173,016
Yttrium . . .	89,816	44,908	90,023	45,011	zweifelhaft
Zink	64,9045	32,4522	65,054	32,527	nach Axel Erdmann
Zinn	117,698	58,849	117,968	58,984	
Zirkonium. .	89,367	44,683	89,573	44,786	zweifelhaft

Das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs hat H. E. Roscoe*) durch Verbrennung von Cap-Diamanten im Sauerstoffstrom bestimmt. Er befolgte dabei alle die Vorsichtsmaassregeln, welche Dumas und Stas bei ihrer Bestimmung durch Verbrennung von brasilianischen Diamanten eingehalten hatten.

Er kochte die zu verbrennenden Diamanten zuerst mit Säure aus, um sie möglichst von Gangart zu befreien. Zur Bestimmung wog er sie in einem tarirten Platinschiffchen ab, welches am Ende der Bestimmung mit der geringen Menge der Asche wieder zurückgewogen wurde. Das Schiffchen wurde in einem zum Theil mit Kupferoxyd ge-

*) Annales de chimie et de physique [5. sér.] **26**, 136.

füllten Porzellanrohre erhitzt, durch welches fortwährend ein Strom von reinem, trockenem Sauerstoff ging. Mit dem Porzellanrohr war zunächst ein Rohr mit Bimsstein und Schwefelsäure verbunden, um die Spuren von Wasser zu absorbiren. An dieses schlossen sich 2 Geissler'sche Kaliapparate und 3 Uförmige Röhren, die mit Kalilauge getränkten Bimsstein enthielten, schliesslich folgte, um einen Verlust durch Wasserverdunstung zu verhüten, wieder ein Schwefelsäurerohr. Das Gewicht der letzten, Kali enthaltenden Röhre, änderte sich nie, meist auch das der zweiten nicht.

Die Versuche ergaben folgende Resultate:

No.	Angewandte Substanz	Kohlensäure	Wasser	Atomgewicht ($\Theta = 15,96$)
	g	*g*	*g*	
1	1,2820	4,7006	0,0003	11,970
2	1,1254	4,1245	0,0050	11,978
3	1,5287	5,6050	0,0011	11,970
4	0,7112	2,6070	0,0008	11,976
5	1,3842	5,0765	0,0009	11,966
6	0,4091	1,4978	0,0055	11,995
Summe	6,4406	23,6114		Mittel **11,9758**

Auf $\Theta = 16$ bezogen ergibt die Bestimmung: **12,0058**. Daraus berechnet sich das Aequivalentgewicht für O = 7,98 zu **5,9879**, für O = 8 zu **6,0029**. Die Bestimmung Roscoe's stimmt mit der von Stas und Dumas recht gut überein, denn diese fanden das Atomgewicht berechnet auf $\Theta = 15,96$ zu 11,9708.

Das Aequivalentgewicht des Thoriums ist früher von Berzelius, Chydenius*) und Delafontaine**) bestimmt worden und zwar von den beiden ersten nach sehr verschiedenen Methoden, von letzterem durch die Analyse der schwefelsauren Thorerde. Die Zahlen, welche aus den erhaltenen Resultaten abgeleitet wurden, sind (für O = 8 und Thorerde = ThO_2) 118,32 und 115,73.

In neuerer Zeit hat Cleve***) Bestimmungen durch Glühen des wasserfreien schwefelsauren Salzes und Bestimmen des Gewichtsverlustes und durch Glühen des oxalsauren Salzes im Sauerstoffstrom und Wägen der entstehenden Kohlensäure, sowie auch des Glührückstandes aus-

*) Siehe diese Zeitschrift **2**, 475.

) Siehe diese Zeitschrift **3, 526.

***) Bihang till Swenska Wet. Akad. Hand. Bd. 2 No. 6.

geführt. Die beiden Versuchsreihen ergaben im Mittel aus 6 respective 4 Versuchen 116,9 und 116,99.

L. F. Nilson*) hat nun gelegentlich seiner ausführlichen Untersuchung des Thorits von Arendal das Aequivalentgewicht des Thoriums von neuem bestimmt. Er benutzte dazu die schwefelsaure Thorerde von zwei verschiedenen Darstellungen und bestimmte in 6 Versuchen den Gewichtsverlust des krystallwasserhaltigen Salzes $Th O_2, 2 SO_3 + 9$ aq. und in 4 Versuchen den Gewichtsverlust des wasserfreien Salzes beim Glühen. Da sowohl das wasserfreie Sulfat, als auch die geglühte Thorerde äusserst hygroskopisch ist, so musste Nilson dieselben Vorsichtsmaassregeln befolgen wie bei seinen Aequivalentgewichtsbestimmungen der Beryllerde **) und des Scandiums. ***) Er erhielt als Mittel der sehr gut übereinstimmenden Versuche **116,20** ($O = 8$). Demnach ist das auf $\Theta = 16$ bezogene Atomgewicht = 232,40.

Bezüglich der Art der Reindarstellung des Sulfates, der Details der Analysen und der ausführlichen Besprechung der älteren oben angeführten Bestimmungen muss ich auf das Original verweisen und will nur anführen, dass Nilson einen Hauptgrund für die Abweichung seiner Resultate von denen Delafontaine's und Cleve's darin erblickt, dass diese Forscher sich nicht genügend gegen die Fehler geschützt haben, welche durch die hygroskopischen Eigenschaften der Thorerde und ihres wasserfreien Sulfates verursacht werden können.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **15**, 2527; vom Verfasser eingesandt.

) In Gemeinschaft mit O. Pettersson ausgeführt. Siehe diese Zeitschrift **21, 483.

***) Siehe diese Zeitschrift **21**, 625

Berichtigungen.

Im Jahrgang 21 dieser Zeitschrift p. 283 Zeile 11 v. o. lies „G. Marpmann“ statt „C. Arnold“; im gleichen Jahrgang p. IX Zeile 27 v. o. schalte hinter H. Hager ein „G. Marpmann“; ferner im Register p. 642 bei Arnold, C. streiche die Zahl „283“, schalte dagegen auf p. 649 zwischen Mareck und Martens ein „Marpmann, G., Zur Milchuntersuchung 283“.

Im Jahrgang 21 dieser Zeitschrift p. 575 Zeile 4 v. o. und p. 653 in der rechten Spalte Zeile 13 v. u., sowie p. VIII Zeile 10 v. o. lies „Th. Weyl“ statt „J. Weyl“.

Jm Jahrgang 21 dieser Zeitschrift p. 602 Zeile 11 v. u. lies „1 Gramm“ statt „1 grain (0,06 *g*)“; vergl. Druckfehlerberichtigung in New Remedies **11**, 193.

Ueber Petroleumprüfung.

Von

F. Beilstein.

In Folge einer an mich ergangenen Aufforderung, Vorschläge zu machen, in welcher Weise der Handel mit Petroleum in Russland zu überwachen sei, habe ich die bis jetzt bekannten Verfahren zur Prüfung des Petroleums auf seine Feuergefährlichkeit genauer untersucht. Die Apparate von Abel, Engler und Anderen geben, bei gehöriger Behandlung, übereinstimmende Resultate, verlangen aber, dass die Construction derselben genau eingehalten werde, sonst erhält man bei verschiedenen Exemplaren desselben Apparates verschiedene Werthe. So fand ich, dass zwei Engler'sche Apparate, von scheinbar ganz gleichen Dimensionen, doch für eine und dieselbe Petroleumsorte Differenzen von 2° in der Vergasungstemperatur zeigten. Der Grund lag darin, dass die Marken, bis zu welchen das Petroleum einzufüllen ist, nicht genau in derselben Höhe angebracht waren, und es blieb also in den Apparaten eine verschieden hohe Luftschicht über dem Petroleum. In den Apparaten von Abel sowohl wie von Engler ist diese Luftschicht ganz willkürlich gewählt und man begreift daher, dass die Angaben dieser Instrumente von einander abweichen. Aber man begreift auch, dass, um dergleichen Apparate allgemein einzuführen, genaue Vorschriften über die Anfertigung derselben gegeben werden müssen und dass jeder Apparat, ehe er zum Gebrauche zugelassen wird, einer genauen Controle zu unterwerfen ist. Dadurch wird natürlich die Benutzung dieser Apparate sehr umständlich.

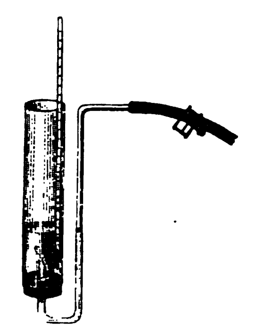
Von den angeführten Mängeln schien mir das Verfahren der Petroleumprüfung von L. Liebermann*) frei zu sein. Hier sollten die Angaben unabhängig sein von der Menge des angewandten Petroleums und von der (durchgeleiteten) Luftmenge, eine Behauptung, die sehr bald

*) Diese Zeitschrift **21**, 321 (1882).

von Stoddard*) bestätigt wurde. Auch ich erhielt, bei Benutzung des Stoddard'schen Apparates, ziemlich übereinstimmende Zahlen, aber ich überzeugte mich sehr bald, dass diese Angaben von den Dimensionen der Apparate abhängen und ebenso von der Art des Entflammens. Auf diese beiden Umstände haben die früheren Beobachter gar keine Rücksicht genommen.

Der Apparat von Stoddard (siehe Fig. 22) besteht aus einer oben offenen, unten durch einen durchbohrten Pfropf geschlossenen Röhre, die 2—3 *cm* weit und 10—12 *cm* lang ist. In die Bohrung des Pfropfes passt ein Glasrohr, durch welches Luft eingeblasen wird. Man füllt den Apparat zu $^1/_3$ seiner Höhe mit Petroleum, stellt ihn dann in ein Wasserbad und leitet nun so lange Luft durch, bis ein an die Oeffnung gehaltenes Flämmchen die Entzündung der Dämpfe bewirkt. In diesem Momente liest man den Stand des in das Petroleum getauchten Thermometers ab.

Fig. 22.



Ich construirte mir nun eine Reihe von Apparaten mit stets wachsendem Durchmesser. liess aber die übrigen Verhältnisse stets die gleichen bleiben und füllte die Apparate jedesmal bis zu $^1/_3$ ihrer Höhe. Hierbei beobachtete ich, dass die Entzündungs-Temperatur fortwährend sank, bis sie schliesslich auch bei den weitesten Röhren constant blieb.

Einen eben so grossen Einfluss wie die Breite zeigt aber auch die Höhe der Apparate. Ich stellte Versuche mit Röhren von 29 *mm* Durchmesser an, die jedesmal bis zu $^1/_3$ der Höhe mit Petroleum gefüllt wurden. Unter Anwendung einer Röhre von 270 *mm* erfolgte die Entzündung einer Petroleumsorte bei 37°. Dasselbe Petroleum entzündete sich in einer Röhre von 240 *mm* bei 35°; bei 210 *mm* bei 33,5°; bei 175 *mm* bei 33,3°; bei 150 *mm* bei 33,3°.

Es kommt also bei dem Petroleumprüfen nach der Liebermann'schen Methode Alles darauf an, dass die Höhe des Apparates in einem bestimmten Verhältniss zur Breite steht. Beträgt die Länge des Apparates das 5-, 6-, 7fache der Breite, so fallen die Resultate übereinstimmend aus. Uebersteigt man diese Grenze, so

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 2555 (1882).

erhält man zu hohe Angaben. Man darf offenbar nicht unter ein gewisses Minimum von Petroleum herunter gehen. Haben die Apparate die richtige Höhe, so ist es gleichgültig, ob man dieselben zu $^1/_4$, $^1/_3$, $^1/_2$ oder $^2/_3$ ihrer Höhe füllt. Nur darf die durchgeleitete Luftmenge nicht zu klein sein. Dies hat schon Stoddard hervorgehoben. Nahm der durch das Lufteinblasen gebildete Schaum in den von mir benutzten Apparaten eine Höhe von etwa 5 *mm* oder darunter ein, so stieg die Entflammungstemperatur sofort um mehrere Grade, und erst wenn der Schaum 10 *mm* oder mehr hoch war, fielen die Beobachtungen übereinstimmend aus.

Von ganz wesentlichem Einflusse ist es endlich, wie lange man die Flamme an die Oeffnung des Apparates hält. Ich liess aus einer Löthrohrspitze Gas ausströmen, entzündete dieses und benutzte eine etwa 5 *mm* lange Flamme. Aus einem Gasometer liess ich einen constanten Luftstrom (durch ein Sieb) in das Petroleum eintreten und hielt das Flämmchen verschieden lange über die Röhre

Dauer des Luftdurchleitens	3 Sec.	5 Sec.	6 Sec.	8 Sec.	11 Sec.	41 Sec.
Entzündungstemperatur	29,1°	28,7°	28,3°	27,8°	27,2°	26°

Bei 25,3° trat selbst nach 6 Minuten keine Entzündung ein. Bei allen diesen Versuchen wurde der Apparat constant auf den angegebenen Temperaturen gehalten. (Das benutzte Thermometer war in $^1/_5$ Grade getheilt.)

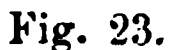
Man sieht deutlich, wie sehr die Resultate von der Dauer des Luftdurchleitens abhängen, und man wird daher, um vergleichbare Resultate zu erhalten, ein ganz bestimmtes Zeitintervall als Norm annehmen müssen. Bei den nachfolgenden Versuchen habe ich immer 5 Secunden lang das Flämmchen an die Röhrenöffnung gehalten.

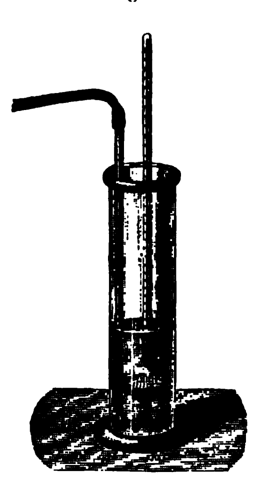
Prüft man ein Petroleum derart, dass man von Grad zu Grad Luft durchleitet und dann jedesmal 5 Secunden lang die Flamme nähert, so fallen die Bestimmungen zu niedrig aus, wenn man während eines langen Temperaturintervalles beobachtet hat. Eine Petroleumsorte, die sich beim directen Erhitzen auf 28,5° nicht entzündete, wohl aber bei 28,7°, wurde abgekühlt und nun, so oft die Temperatur um 1° gestiegen war, 5 Secunden lang Luft durchgeleitet. Es trat schliesslich Entzündung ein, als man zu beobachten anfing von

11° an	bei 27,3°	24° an	bei 28,3°
12° «	« 27,2°	26° «	« 28,2°
18° «	« 27,7°	27° «	« 28,7°

Je nach der Menge der in einem Petroleum vorhandenen flüchtigen Stoffe wird man also verschiedene Angaben erhalten, je nachdem die Anfangstemperatur ist. Daraus folgt unzweifelhaft, dass das Beobachten bei fortwährendem Luftdurchleiten, wie es Stoddard vorschreibt, zu ganz falschen Resultaten führen muss. Liebermann hat dies bereits hervorgehoben. Dass Stoddard diese und die anderen, oben erwähnten Umstände völlig übersehen konnte, erkläre ich mir daraus, dass er ganz ausserordentlich geringe Mengen Petroleum der Untersuchung unterwarf und die absolute Quantität der vorhandenen flüchtigen Bestandtheile also nur sehr klein sein konnte.

Nach Ermittelung aller die Entzündung des Petroleums beeinflussenden Ursachen bin ich bei folgender Art zu operiren stehen geblieben. Ein cylindrisches Glasgefäss (Fig. 23) von 35 *mm* Durchmesser und 175 *mm* Länge erhält 60 *mm* vom Boden einen Theilstrich und 70 *mm* vom Boden einen zweiten. Bis zum untersten Theilstrich wird Petroleum eingegossen. Die Luft leitet man (aus einem Gasometer oder mittelst eines Kautschukballons) durch ein feines Messingrohr, das in eine mit feinen Löchern versehene Brause eingelöthet ist. Die Kugel des Thermometers reicht bis in die Mitte des Petroleums. Der Apparat kommt in ein Wasserbad, dessen Temperatur langsam steigt (um 1° in 2 bis 3 Minuten). Alle Grade leitet man 5 Secunden Luft durch, und zwar so rasch, dass der Schaum bis zum oberen Theilstriche am Apparate reicht. Gleichzeitig hält man ein Flämmchen an die Mündung des Apparates. Die erste Bestimmung gibt nur ein annäherndes Resultat. Man giesst das Petroleum aus, füllt frisches ein und fängt die Beobachtungen mit dem Entzünden erst bei derjenigen Temperatur an, bei welcher im ersten Versuche Entzündung erfolgte. Man kann nun alle halbe Grade beobachten.


Fig. 23.



Wie ich bereits anführte, kann man die Dimensionen des Apparates beliebig wählen, wenn nur die Länge des Apparates 5—7 mal die Breite übertrifft, man die Luft nicht zu langsam durchleitet und jedesmal die Flamme während einer gleichen Zeitdauer an die Oeffnung hält. Die im Obigen angegebenen Verhältnisse sind mir als die bequemsten er-

schienen. Für den allgemeinen Gebrauch dürfte es sich empfehlen, nur den oberen Theil des Apparates aus Glas anfertigen zu lassen, den unteren Theil — also den Petroleumbehälter — aus Metall. Der Boden dieses Gefässes könnte dann siebartig durchlöchert sein und würde sich an ihn das Einleitungsrohr für die Luft anschliessen. Man hätte dann nicht nöthig, in den Apparat jedesmal das Rohr mit dem siebartigen Ende einzusetzen. Am oberen, offenen Ende des Apparates wäre ein mit Petroleum gespeistes Lämpchen anzubringen, ähnlich demjenigen bei den Abel'schen Apparaten. Das mit einem Charnier versehene Lämpchen würde dann bei jedesmaligem Operiren in die zur Entzündung der Gase geeignete Lage gebracht.

Bei einigen Petroleumsorten, welche ich untersuchte, gaben die Bestimmungen, in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, eine Entzündungstemperatur, die um etwa 5° höher lag, als die Entzündungstemperatur im Engler'schen Apparat.

Erwärmt man das Petrolenm nicht unnütz rasch, etwa so, dass die Temperatur des Wasserbades immer nur bis circa 1° höher ist, als die Temperatur des Petroleums, so differiren die einzelnen Bestimmungen um nicht einmal $\frac{1}{4}$°. Es ist das eine Genauigkeit, wie sie bei keinem der bis jetzt verwendeten Apparate zum Petroleumprüfen erreicht wird. Durch die Entzündungstemperatur wird der Consument nur über die Feuergefährlichkeit des Petroleums unterrichtet, ob dasselbe aber zum Brennen geeignet ist, erfährt er nicht. Ein an schweren Oelen reiches Petroleum zeigt natürlich eine sehr befriedigende Entzündungstemperatur, kann aber zum Brennen in den gewöhnlichen Lampen nicht verwendet werden. Ueber das Vorhandensein solcher Beimengungen gibt die Destillation des Petroleums allein Aufschluss. Durch die Destillation erfährt man aber auch zugleich, ob ein Petroleum feuergefährlich ist. Die Destillationsprobe ist daher das einfachste und vollkommen ausreichende Mittel, um sich über die Natur eines Petroleums in jeder Hinsicht zu unterrichten. Ich muss meine Verwunderung aussprechen, dass von diesem zuverlässigen Mittel der Petroleumprüfung bis jetzt so wenig Gebrauch gemacht wird.

Um bei der Destillation von Petroleum übereinstimmende Zahlen zu erhalten, sind aber einige Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Nach den eingehenden Versuchen des Herrn L. Jawein verfährt man am besten in folgender Weise. Einen Rundkolben, der mit einem

Glinsky'schen Dephlegmator*) versehen ist, wägt man (sammt dem Dephlegmator), giesst dann Petroleum (etwa 200 *g*) hinein und wägt den Apparat wieder. An den Dephlegmator befestigt man einfach ein etwa $^3/_4$ Meter langes Ableitungsrohr (ohne Kühler). Man leitet nun die Destillation so, dass die Flüssigkeit möglichst gleichmässig in die (gewogene) Vorlage fliesst, und dass in 1 Minute etwa 2 *g* überdestilliren. Man fängt bis 150° und dann von 150—270° auf. Steht das Thermometer auf 270°, so unterbricht man die Destillation und wägt nun den Kolben sammt Dephlegmator und Destillationsrückstand. Auf diese Weise wird das Petroleum in 3 Theile getheilt:

1) Leichtes Oel — Siedepunkt unter 150°,
2) Leuchtöl (Kerosin) — Siedepunkt: 150—270°,
3) Schweres Oel — Siedepunkt über 270°.

Vor einer längeren Reihe von Jahren wurde ich von der hiesigen grossen, russischen Eisenbahngesellschaft aufgefordert die Bedingungen festzustellen, denen ein contractlich zu lieferndes Petroleum zu entsprechen habe. Ich schlug vor zu verlangen, dass das Petroleum weniger als 5 % »leichtes Oel« und weniger als 15 % »schweres Oel« enthalten solle. Die besseren Fabriken im Kaukasus fanden keine Schwierigkeit diesem Verlangen nachzukommen und ist — seit die Waare von mehreren grossen Consumenten nur nach der von mir festgesetzten Norm angenommen wird — irgend ein Brandschaden durch Petroleum nicht zur Anzeige gekommen, auch schwanden die Klagen über schlecht brennendes Leuchtöl.

Ich hatte damals meine Beobachtungen mit amerikanischem Petroleum angestellt. Bei diesem darf der Gehalt an »schweren Oelen« 15 % nicht übersteigen, sonst wird das Oel von dem Docht nicht genügend aufgesogen und gehoben. Das Resultat ist ein trübes Brennen der Lampe oder gar bald erfolgendes Verlöschen. Anders liegen die Verhältnisse beim russischen Petroleum. Wie ich gemeinschaftlich mit Kurbatow**) nachgewiesen habe, enthält das kaukasische Petroleum die Wasserstoffadditionsproducte $C_n H_{2n}$ der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Daraus erklärt sich das sehr hohe specifische Gewicht des russischen Petroleums, aber auch die um etwa 10 % stärkere Leuchtkraft desselben, im Vergleich zum amerikanischen Petroleum, das kohlen-

*) Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie S. 44.
) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13, 1818; **14**, 1620.

stoffärmer ist, weil es aus Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$ besteht. Herr Dr. Biel*) in St. Petersburg hat die sehr interessante Entdeckung gemacht, dass das kaukasische Petroleum, trotz seines bedeutenden specifischen Gewichtes viel leichter vom Docht aufgesaugt und auf eine grössere Höhe gehoben wird. Dadurch wird es möglich den Gehalt an »schwerem Oel« im (russischen) Petroleum zu steigern, ohne die Verwendbarkeit desselben zu beeinträchtigen. So stellt die rühmlichst bekannte Firma: »Gebrüder Nobel« in Baku und St. Petersburg ein Leuchtöl her, das ein specifisches Gewicht = 0,836 bei 15° besitzt. Nach dem von mir vorgeschlagenen Verfahren geprüft zeigt es eine Entzündungstemperatur von 67°. Es enthält:

leichtes Oel	=	0,0
Leuchtöl	=	80,0
schweres Oel	=	20,0
		100,0.

Das Oel brennt vortrefflich in allen Lampen. Man wird aber die Menge des schweren Oeles noch weit mehr steigern können. Für Consumenten und Producenten würde diese Steigerung von grösster Bedeutung werden. Einmal wird dadurch die Entzündungstemperatur ganz bedeutend gesteigert und das Petroleum in ein nicht feuergefährliches Leuchtöl umgewandelt. Dann aber können die kaukasischen Fabrikanten ihre »schweren Oele« (in Baku Solaröl genannt) besser verwenden. Das kaukasische Rohpetroleum besteht fast zu $^1/_3$ aus diesen schweren Oelen, die zum Brennen in den gewöhnlichen Lampen nichts taugen, aber auch wegen ihrer Dünnflüssigkeit als Schmiermittel nicht benutzt werden können. Ungeheure Vorräthe von diesem Solaröl stauen sich in Baku auf, so dass der Werth dieser Oele fast auf Null gesunken ist. Je mehr nun von diesem Oele dem Leuchtöl beigemischt werden kann, um so billiger (und auch um so gefahrloser!) wird dieses. Aber man kommt dann bald an eine Grenze, wo das (schwere) Petroleum nicht mehr sehr hoch vom Docht aufgesogen wird. Ein solch' schweres Petroleum verlangt möglichst flache Behälter in den Lampen und überhaupt eine Construction bei welcher sich der brennende Docht nicht zu hoch über der Petroleumschicht in der Lampe befindet. Könnten sich die Lampenfabrikanten entschliessen Lampen von dieser flachen Form in den Handel zu bringen, so würden sich natürlich die Petroleum-

*) Dingler's polyt. Journal (1879) **232**, 354.

destillationen beeilen das dazu gehörige Leuchtöl zu liefern. Auf diese Weise würde es möglich sein das amerikanische Leuchtöl vom europäischen Markt zu verdrängen und es durch das in unerschöpflicher Menge vorkommende russische Petroleum zu ersetzen, welches dem amerikanischen in jeder Hinsicht überlegen ist. Einstweilen bilden die theueren Transportkosten im Innern Russlands das Hinderniss, welches die allgemeine Verbreitung der russischen Leuchtöle hemmt.

Beträgt die Menge der leichten Oele in einem Petroleum weniger als 5 %, so liegt der Entzündungspunkt so hoch, dass die Waare als völlig gefahrlos gelten kann.

St. Petersburg, technologisches Institut, Februar 1883

Ueber einige Ozonwirkungen.

Von

A. Wagner.

1) Auf Anthracen.

Bekanntlich wird Anthracen durch verschiedene Oxydationsmittel zu Anthrachinon oxydirt, z. B. durch Wasserstoffhyperoxyd. *) Ich versuchte nun, ob nicht gleichfalls Ozon diese Oxydationswirkung zu vollbringen im Stande sei. Hierzu tränkte ich einen Büschel Filtrirpapier mit einer siedenden Lösung von Anthracen in Aether, liess letzteren verdunsten und hängte hierauf das mit Wasser befeuchtete Papier 20 Stunden lang in eine Flasche, welche mit Wasser theilweise bedeckten Phosphor enthielt. Dieses Papier wurde dann mit Natronlauge und Zinkstaub aufgekocht und die siedende Lösung rasch abfiltrirt. Das erhaltene Filtrat zeigte nun stark rothe Färbung durch gebildetes Oxanthranol und gab mit Salzsäure versetzt einen starken, gelblich-weissen Niederschlag; ein Beweis, dass Anthrachinon durch Einwirkung von Ozon auf Anthracen entstanden war.

2) Auf salzsaures Anilin.

Hängt man einen mit salzsaurem Anilin frisch getränkten Filtrirpapierstreifen in eine Flasche, welche durch Phosphor stark ozonisirte

*) Leeds, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 1382.

Luft enthält, so färbt sich derselbe nach kurzer Zeit rein braun ohne einen röthlichen Ton anzunehmen und bleibt bei nachherigem Liegen an der Luft unverändert braun. Lässt man aber starke elektrische Funken durch atmosphärische Luft bei Gegenwart eines mit salzsaurem Anilin getränkten Papierstreifens streichen, so färbt sich hierdurch das Papier schon nach einigen Minuten röthlich-braun. Lässt man nun die elektrische Entladung noch eine viertel Stunde lang dauern, so nimmt das hierauf an die Luft gebrachte Papier allmählich eine stark rothe Farbe an. Um zu ersehen, ob diese Röthung etwa durch Oxydationsstufen des Stickstoffs, erzeugt durch elektrische Entladungen in atmosphärischer Luft, hervorgerufen sei, nahm ich die gleiche Operation in völlig reinem, stickstofffreiem Sauerstoffgas vor. Eine Bräunung des salzsauren Anilins trat hier langsamer als im vorigen Falle ein; nachdem die elektrische Entladung eine halbe Stunde gewährt hatte, war aber auch hier ein etwas in's Röthliche gehender Farbenton zu erkennen und bei nachherigem Liegen an der Luft wurde der Papierstreifen allmählich gerade so stark roth, wie im vorigen Falle.

Zu diesen Versuchen hatte ich deshalb salzsaures Anilin und nicht das von Schönbein*) als ein empfindliches Ozonreagens empfohlene Anilin gewählt, weil ich beobachtet hatte, dass letzteres, in eine Ozon enthaltende Flasche gebracht, durch Verdampfen die Wandungen der Flasche und den vorhandenen Phosphor mit braunem Ueberzug bedeckt.

3) Auf Diphenylamin.

Tränkt man Filtrirpapier mit einer alkoholischen Lösung von Diphenylamin, lässt dasselbe an der Luft trocknen und hängt einen Streifen desselben in eine Flasche, welche durch Phosphor stark ozonisirte Luft enthält, so wird das Diphenylamin nach einiger Zeit hellbraun, ohne zuvor citronen- oder orange-gelb zu werden, und färbt sich schliesslich tief braun; eine Farbe, welche sich an der Luft unverändert erhält. Lässt man dagegen starke elektrische Funken durch atmosphärische Luft bei Gegenwart von Diphenylaminpapier schlagen, so färbt sich hierbei letzteres citronen- bis orange-gelb, ohne jedoch selbst bei längerer Dauer der Entladung eine braune Farbe anzunehmen. In stickstofffreiem Sauerstoffgas konnte ich durch elektrische Entladung ebenfalls nur eine citronengelbe Färbung des Diphenylaminpapiers bewirken.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. **81**, 261.

4) Auf Diphenylaminsulfosäure.

Die Einwirkung elektrischer Entladungen auf atmosphärische Luft lässt sich für Vorlesungsversuche sehr zweckmässig durch eine Auflösung von Diphenylaminsulfosäure in concentrirter Schwefelsäure nachweisen. Giesst man in ein mit Luft gefülltes Gläschen einige Tropfen der erwähnten Auflösung, welche durch Behandeln von Diphenylamin mit überschüssiger reiner, concentrirter Schwefelsäure bei 150° erhalten worden ist, und lässt hierauf etwa halb Zoll lange elektrische Funken durch die Luft dieses Gläschens streichen, so färbt sich die darin befindliche Sulfosäure augenblicklich an den Wandungen des Gläschens und dann nach nur einigen Secunden durch und durch tief blau. Diese Färbung kann in diesem Falle sowohl durch entstandene Oxydationsstufen des Stickstoffs als auch durch Ozon bewirkt sein. Ich wollte deshalb den Einfluss elektrischer Entladungen in reinem Sauerstoff auf erwähnte Sulfosäure ersehen, wozu es absolut nöthig war, völlig stickstofffreies Sauerstoffgas herzustellen, da nur 1 % Stickstoff enthaltendes Sauerstoffgas noch bestimmbare Mengen von salpetriger Säure*) liefern würde. In reinem Sauerstoff färbte sich die erwähnte Sulfosäure erst nach längerer Dauer der elektrischen Entladung am Rande blau und dann nach 5 Minuten durch die ganze Masse. Dieser Versuch liefert den sicheren Beweis, dass in diesem Falle die Blaufärbung der Diphenylaminsulfosäure nicht durch Oxydationsstufen des Stickstoffs bewirkt sein kann.

Ich probirte auch noch den Einfluss des durch Phosphor erregten Ozons auf die erwähnte Sulfosäure, indem ich in eine Flasche, welche durch Phosphor stark ozonisirte Luft enthielt, einen mit der erwähnten Sulfosäure befeuchteten Glasstab einhängte. Die Sulfosäure nahm hierdurch zwar eine blaue Farbe an, dieselbe ging jedoch bald in's Grüne über. Hierauf gab ich unter eine mit Luft gefüllte Glocke eine Schale, in welcher sich mit Wasser halb bedeckter Phosphor befand, und ein mit der erwähnten Sulfosäure gefülltes Schälchen. Nach einiger Zeit zeigte sich nur an den Wandungen des Schälchens die Sulfosäure etwas blau, in's Grünliche gehend, gefärbt, während die übrige Säure selbst nach 24stündiger Einwirkung noch völlig farblos blieb.

*) Ann. d. Chemie **200**, 290.

Ueber den chemischen Charakter des violetten Farbstoffes im Mutterkorn, sowie dessen Nachweis im Mehle.

Von

R. Palm.

Die Annahme, dass der violette Farbstoff im Mutterkorne an alkalische Erden gebunden wäre, ist irrig; denn wässeriges, sowie auch spirituöses Ammon entziehen dem Mutterkorn diesen Farbstoff vollständig, und aus einer solchen ammoniakalischen Lösung wird derselbe durch Lösungen von alkalischen Erden gänzlich wieder gefällt.

Das chemische Verhalten dieses Farbstoffes gegen Reagentien ist im Allgemeinen folgendes:

a) Absoluter Alkohol und Aether lösen denselben nicht.

b) Absoluter Alkohol, dem Essigsäure zugefügt ist, verhält sich ebenso.

c) Wasser, sowie auch Spiritus von 20—50 % lösen den violetten Farbstoff vollständig; Zusatz von Alkali, sowie auch von Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure begünstigen die Löslichkeit desselben. Wird eine wässerige oder auch spirituöse Lösung dieses Farbstoffes mit so viel Wasser verdünnt, dass dieselbe gänzlich farblos erscheint, so tritt auf Zusatz der angeführten Säuren keine Färbung mehr hervor, wohl aber auf Zusatz von Alkalien. Letztere, und von denselben besonders das Ammon, erhöhen die Farbenintensität des Farbstoffes in stärkerem Grade als die Säuren.

d) Absoluter Alkohol, leichter noch absoluter Aether, nehmen aus dem Mutterkorne einen gelben Farbstoff auf.

e) Die wässerige und auch die schwach spirituöse Lösung des violetten Farbstoffes erzeugen mit Kalk- und Barytwasser Niederschläge; die Flüssigkeit wird dabei vollständig entfärbt.

f) Bleiacetat gibt mit dem Farbstoff einen rein schieferblauen Niederschlag, der durch concentrirte Schwefelsäure schön rosenroth wird, während die resultirende Flüssigkeit dabei farblos erscheint.

g) Bleinitrat gibt einen ebensolchen Niederschlag, der durch Schwefelsäure ebenso verändert wird wie bei f), die resultirende Flüssigkeit erscheint jedoch hierbei röthlich gefärbt.

h) Oxalsäure entfärbt den Bleiniederschlag, eine röthliche Flüssigkeit bildend.

i) Dem Bleiniederschlag lässt sich durch Ammon kein Farbstoff entziehen, kalt gesättigte Boraxlösung entzieht jedoch demselben den Farbstoff vollständig, sich dabei schön intensiv violett färbend. Natriumphosphat verhält sich ebenso.

k) Die wässerige und auch die schwach ammoniakalische Lösung dieses Farbstoffes gibt mit Kaliumchromat eine dunkel-kirschrothe Lösung, die auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure einen braunrothen Niederschlag fallen lässt, der Organisches in sich enthält.

l) Eine wässerige Boraxlösung entzieht dem gepulverten Mutterkorn schon bei gewöhnlicher Temperatur, schleuniger und vollständiger jedoch bei Einwirkung von Wärme, den violetten Farbstoff vollständig, sich dabei intensiv violett färbend; Natriumphosphat verhält sich ebenso, jedoch weniger energisch einwirkend. Aus dieser Borat- und Phosphatlösung fällen Zusätze von Schwefel-, Salz-, Phosphor-, Essig- und Weinsteinsäure den Farbstoff wieder unverändert in dunkel-violetten Flocken aus. Am zweckmässigsten erweisen sich zu solchen Fällungen Schwefel- und Essigsäure.

m) Concentrirte Ammonlösung wirkt mit der Länge der Zeit, schleuniger beim Erwärmen, zersetzend auf den violetten Farbstoff ein, und die resultirende Flüssigkeit erzeugt dann mit Bleilösung nicht mehr den schieferblauen, sondern einen graubraunen Niederschlag.

Die bisher bekannten Methoden des Nachweises von Mutterkorn im Mehle nach Neljubin, Sinin, Jacoby, Wittstein, Elsner, Böttger, Hoffmann, Berlandt, Rakowitsch, Laneau, die auf den Reactionen der Farbstoffe im Mutterkorn mittelst Alkalien und Säuren beruhen, lassen im günstigsten Falle 5—0,5 % Mutterkorn im Mehle erkennen. Die Färbungen von rosa bis violett, die nach diesen Methoden zum Vorschein kommen müssen, wenn Säure oder Alkali auf die Farbstoffe des Mutterkorns einwirken, werden häufig verdeckt durch die Anwesenheit des Mehles selbst, sowie durch dessen Zersetzungsproducte bei Einwirkung der angeführten Reagentien, und ein geringerer Procentgehalt des Mutterkornes lässt sich fast niemals mit Bestimmtheit im Mehle erkennen.

Geringere Mengen Mutterkorn im Mehle lassen sich in folgender Weise erkennen:

Das zu untersuchende, vollständig getrocknete Mehl wird mit dem 10—15fachen Gewichte Spiritus von 35—40% Tr., dem einige Tropfen

Ammon zugemischt worden sind, bei mässiger Temperatur (30—40° C.) vollständig extrahirt. Der Process lässt sich beschleunigen durch allmählich gesteigertes Erwärmen des Gemisches auf der Spiritusflamme. Die hierbei durch sorgfältiges Abpressen erhaltene, filtrirte Flüssigkeit wird mit Bleiessig bis zur vollständigen Fällung versetzt, der erhaltene Niederschlag auf einem Filter gesammelt, zwischen Fliesspapier abgepresst und der noch feuchte Rückstand mit kalt gesättigter Boraxlösung digerirt, wobei man auch gelindes Erwärmen anwenden kann. Längere Einwirkung stärkerer Hitzegrade bewirkt eine theilweise Zersetzung des Farbstoffes durch den Borax. War nun Mutterkorn dem Mehle beigemischt, so ist in diesem Falle der violette Farbstoff desselben gänzlich in den Bleiniederschlag hineingegangen und letzterem von der Boraxlösung entzogen worden, welche dabei eine charakteristische violette Färbung angenommen hat. Dass nun wirklich dieser Farbstoff in der Boraxlösung vorhanden ist, bezeugt die Thatsache, dass ein Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu derselben den Farbstoff wieder in dunkelvioletten Flocken fallen lässt.

Nach angegebener Methode lässt sich noch 0,05 % Mutterkorn im Mehle mit Evidenz erkennen und dieser Procentgehalt scheint noch nicht die Grenze der Reaction zu bezeichnen.

Es wäre hier noch hervorzuheben, dass nach vorliegender Methode es nicht erforderlich ist, das Mehl vorher mit Aether zu entfetten; denn bei Anwendung eines Spiritus von angegebener Stärke wird nur wenig von den Fettstoffen des Mehles und Mutterkornes gelöst. Anwendung von Wasser allein zum Ausziehen des Farbstoffes ist nicht rathsam, denn dasselbe würde mit dem Mehle einen Kleister bilden. Stärkerer Spiritus würde wieder zu viel Fettstoffe des Untersuchungsobjectes und zu wenig Farbstoff auflösen. Ein schwächerer Spiritus dagegen, besonders durch einige Tropfen Ammon alkalisch gemachter, löst den Farbstoff vollständig auf.

Durch das Fällen mit Bleiessig geht aller Farbstoff des Mutterkorns in den Bleiniederschlag ein. Obgleich auch andere Stoffe vom Untersuchungsobjecte, die in dem spirituösen Auszuge gelöst sind, mit in denselben hineingehen, so stören dieselben doch nicht im geringsten die weiteren Reactionen mit Boraxlösung. Die Anwendung von Bleiessig anstatt neutralen Acetats, welches ebenfalls den Farbstoff fällt, macht den Niederschlag gewichtiger und daher die weiteren Reactionen empfindlicher und sicherer.

Handelt es sich darum, noch schärfere Reactionen zu erzielen, so kann man den anfänglich erhaltenen spirituösen Auszug des Mehles auf dem Wasserbade bis zur noch feuchten Masse verdunsten lassen, letztere abermals mit 30—40procentigem Spiritus erschöpfend ausziehen, die filtrirte Lösung mit Bleiessig fällen und die Fällung dann weiter mit Boraxlösung prüfen. Durch das Verdampfen des ersteren Auszuges wird der grösste Theil der vom Untersuchungsobjecte gelösten Stoffe unlöslich gemacht, wodurch die weiteren Reactionen reiner und schärfer hervortreten. Anwendung von Kohle beim Filtriren der Auszüge ist gänzlich zu vermeiden, da dieselbe den Farbstoff der Lösung vollständig entziehen würde. Lange währendes Abdampfen der Auszüge. sowie auch lange währendes Verweilen des Farbstoffes in Lösungen sind zu vermeiden, indem dadurch der Farbstoff eine theilweise Zersetzung erleidet.

Anders verhält es sich beim Nachweis von Mutterkorn im Brode. Um die Methode zu prüfen wurden 5 % Mutterkorn mit Roggenmehl vermischt und zu Brod verbacken. Indessen gelang es bei drei verschiedenen Untersuchungen nicht, auch nur Spuren eines Farbstoffes vom Mutterkorne auszuscheiden. Es werden zweifelsohne bei der Temperatur des Brodbackens sowohl der Farbstoff gänzlich als auch die übrigen organischen Bestandtheile des Mutterkorns, als da sind, Alkaloide, organische Säuren u. s. w. theilweise zersetzt. Es gelang mir zwar beim Bearbeiten eines mit 5 % Mutterkorn verbackenen Brodes mit Spiritus von 40 % eine Lösung zu erhalten, die mit Bleiessig und auch mit neutralem Acetat einen reichlichen, schmutzig-gelblichen Niederschlag gab, der jedoch bei allen drei Untersuchungen im Gewichte differirte, so dass anzunehmen ist, dass beim Backen des Brodes durch die Hitze nicht immer gleiche Mengen der organischen Bestandtheile die Zersetzung erleiden.

Doch lässt sich immerhin der vom Brode erhaltene Bleiniederschlag als Beleg für die Anwesenheit von Mutterkorn in ersterem betrachten, denn reines Brod gibt bei analoger Behandlung nicht solchen Niederschlag oder höchstens nur einen spärlichen, flockigen Absatz, wovon ich mich vorher versuchsweise überzeugt hatte.

Zum Zwecke des Nachweises von Mutterkorn im Brode wird letzteres, getrocknet und gepulvert, mit dem 10—15fachen Gewichte Spiritus von 40 % gelinde 5—10 Minuten erwärmt. Die hierbei erhaltene Lösung wird über Kohle filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade bis zum noch feuchten Rückstande verdunstet und letzterer nochmals mit Spiritus

von 40 % erschöpfend ausgezogen. Die abermals über Kohle filtrirte Lösung wird nun mit Bleiessig oder neutralem Acetat bis zur vollständigen Fällung versetzt. Die Menge des hierbei erhaltenen Niederschlages gibt einen Fingerzeig ab zur Beurtheilung der Menge des im Brode enthaltenen Mutterkorns. Dieser Bleiniederschlag rührt her von den organischen Säuren des Mutterkorns, und gewöhnliches gutes Mutterkorn gibt durchschnittlich 8 % eines solchen Niederschlages. Anwendung von Ammoniak ist hierbei zu vermeiden, da durch Bleiessig sonst auch die Milchsäure des Brodes gefällt würde. Es gelang mir indessen nicht, weniger als 1 % Mutterkorn im Brode mit Sicherheit nachzuweisen.

Eine annähernd genaue, quantitative Bestimmung des Mutterkorns im Mehle habe ich angegeben in meinem »Grundriss der qualitativen und quantitativen chem. Analyse. Leipzig, Voss' Sortiment (G. Haessel) 1882.«

Chem. Laboratorium des Ingenieur-Corps der Wege und Wassercommunication zu St. Petersburg.

Anwendung von Boraxlösung zum Ausziehen von Farbstoffen.

Von

R. Palm.

1. Ausscheidung von Alizarin und Purpurin aus Garancin.

Garancin wird mit kalt gesättigter Boraxlösung so lange erwärmt, bis sich eine tief blutrothe Flüssigkeit gebildet hat, wozu bei kleineren Quantitäten 20—30 Minuten erforderlich sind. Die filtrirte Flüssigkeit versetzt man mit Schwefelsäure, Salzsäure oder concentrirter Essigsäure bis zur vollständigen Fällung. Der voluminöse, dunkelviolettbraune Niederschlag wird mit concentrirter Alaunlösung anhaltend gekocht. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten Alizarin und aus der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure Purpurin aus und zwar beide in amorphem Zustande. Statt Borax kann man auch Natriumcarbonat anwenden, indessen ist die Farbennüance bei Anwendung von Borax intensiver.

2. Ausscheidung von Santalin aus Sandelholz.

Das gepulverte Holz wird erst mit Wasser ausgekocht um Gerbsäuren zu lösen und zu entfernen. Der Holzrückstand wird mit kalt gesättigter Boraxlösung so lange erwärmt, bis der Farbstoff vollständig entzogen worden ist. Die vom Holzpulver getrennte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure so lange versetzt als noch ein Niederschlag entsteht. Der rothe, voluminöse Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und durch Kochen mit Weingeist gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich aus dieser Lösung das Santalin als rothes krystallinisches Pulver aus. Oder das anfänglich gefällte, noch unreine Santalin wird mittelst Lösung von Natriumcarbonat gelöst und aus dieser Lösung dann weiter das Santalin gefällt.

3. Ausscheidung eines Farbstoffes aus Cochenille.

Beim Behandeln gepulverter Cochenille mit kalt gesättigter Boraxlösung, bei Anwendung von Wärme, erhält man eine tief dunkel-violettrothe Lösung, welche auf Zusatz von Schwefelsäure, Salzsäure oder concentrirter Essigsäure einen flockigen, dunkel-violetten Niederschlag fallen lässt, der nach dem Trocknen harzartig zusammenballt, ähnlich dem Drachenblut.

Dieser Farbstoff ist nicht identisch mit dem gewöhnlichen Carmin, denn concentrirte Schwefelsäure löst denselben intensiv blau. Diese blaue Lösung geht jedoch allmählich in roth über, schneller durch Zusatz von Wasser. Nach Entfernung dieses Farbstoffs gibt die essigsaure Boraxlösung auf Zusatz von Bleilösung Niederschläge, die bei weiteren Bearbeitungen Carmin liefern.

Chem. Laboratorium des Ingenieur-Corps der Wege und Wassercommunication zu St. Petersburg.

Mittheilungen aus dem agricultur-chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Zürich.

1. Ueber den Nachweis von Asparagin und Glutamin in Pflanzensäften und Pflanzenextracten.

Von

E. Schulze.

Aus den Arbeiten von Hartig, Pfeffer, Borodin und Anderen hat sich ergeben, dass Asparagin im Pflanzenorganismus in grosser Verbreitung vorkommt und ein in physiologischer Hinsicht sehr wichtiger Stoff ist. Aus Untersuchungen, welche ich in Verbindung mit A. Urich und J. Barbieri ausführte,*) ergab sich die Schlussfolgerung, dass im Runkelrübensaft und in den Kürbiskeimlingen ein Amid der Glutaminsäure (Glutamin) vorhanden sei; dass dasselbe ein mit Asparagin homologer Körper ist, habe ich vor Kurzem in Verbindung mit E. Bosshard**) nachgewiesen. Man darf vermuthen, dass dieses Amid, welches höchst wahrscheinlich in physiologischer Hinsicht dem Asparagin gleichwerthig ist, das letztere in manchen Pflanzen vertritt oder neben demselben sich vorfindet — dass es also gleichfalls in beträchtlicher Verbreitung in den Pflanzen vorkommt. Bei dieser Sachlage ist es von Interesse, nach den Methoden zu fragen, welche man für den Nachweis der genannten Amide verwenden kann.

Das Asparagin ist aus Pflanzenextracten in der Regel verhältnissmässig leicht durch Krystallisation zu gewinnen und lässt sich dann an seinen Eigenschaften ohne Schwierigkeit erkennen.***) Falls es

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10,** 85 u. 199, sowie Landwirthsch. Versuchsstat. **20,** 193 und Journ. f. prakt. Chemie [2] **20,** 385.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16, 312.

***) Neben der Krystallform können die folgenden Eigenschaften zum Nachweis des Asparagins dienen: Es entwickelt beim Erhitzen mit Alkalien und mit Barytwasser Ammoniak, wird auch beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Bildung eines Ammoniaksalzes zersetzt; seine wässrige Lösung löst beim Erwärmen Kupferoxydhydrat mit lasurblauer Farbe auf (beim Erkalten scheidet sich, falls die Substanz rein war, eine in Wasser schwer lösliche Kupferverbindung aus). Dasselbe Verhalten zeigt jedoch auch das Glutamin. Letzteres krystallisirt aber in kleinen, weissen Nadeln ohne Krystallwasser, während die Asparaginkrystalle 1 Molecül (= 12,0 %) Krystallwasser enthalten. — Bekanntlich lässt

jedoch nur in geringer Quantität vorkommt und falls daneben grössere Mengen von löslichen Kohlehydraten sich finden, so kann seine Abscheidung in Krystallform auf Schwierigkeiten stossen. Für den Nachweis des Glutamins bot sich bisher nur derjenige Weg dar, welchen A. Urich, J. Barbieri und ich bei Untersuchung des Rübensaftes und der Kürbiskeimlinge eingeschlagen haben: Man kocht die glutaminhaltigen Flüssigkeiten mit Salzsäure, um das Glutamin in Ammoniak und Glutaminsäure zu zerlegen, versetzt sie sodann mit Bleizucker im Ueberschuss, filtrirt den dabei entstandenen Niederschlag ab, dunstet das Filtrat auf ein geringes Volumen ein und fügt Alkohol zu; es scheidet sich glutaminsaures Blei aus, welches bei der Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoffs Glutaminsäure liefert.

Es liegt auf der Hand, dass dieses Verfahren nur dann zum gewünschten Ziele führen wird, wenn die vorhandene Glutaminmenge nicht zu klein ist; denn geringe Glutaminsäure-Quantitäten können aus den unreinen Extracten durch Ausfällung mit Bleizucker und Weingeist kaum zur Abscheidung gebracht werden. Ferner aber kann die Isolirung der genannten Säure auch dann misslingen, wenn neben derselben andere organische Säuren sich vorfinden, deren Bleisalze gleichfalls durch Weingeist fällbar sind und welche sich nicht in irgend einer Weise von der Glutaminsäure trennen lassen.

Ein Verfahren, welches für den Nachweis des Glutamins viel grössere Sicherheit darbietet und auch für den Nachweis des Asparagins mit Vortheil verwendet werden kann, lässt sich auf den Umstand gründen, dass diese Amide durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt werden. Man versetzt die zu prüfenden Extracte zunächst mit Bleiessig,*) so lange noch ein Niederschlag entsteht, und filtrirt; dem Filtrat fügt man eine nicht zu saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu. Den so entstandenen Niederschlag zersetzt man, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelquecksilber ablaufende Flüssigkeit lässt sich sofort zu einer vorläufigen Prüfung auf Asparagin und Glutamin verwenden. Enthält sie eins dieser Amide oder ein Gemenge derselben, so wird sie beim Erhitzen mit Kalilauge oder Barytwasser Ammoniak entwickeln; sie

---

sich das Asparagin auch mikrochemisch nachweisen, indem man Schnitte aus asparaginhaltigen Pflanzentheilen in Alkohol legt und die nach einiger Zeit in den Zellen ausgeschiedenen Asparaginkrystalle unter dem Mikroskop untersucht.

*) Auch andere Fällungsmittel können zur Reinigung der Extracte dienen.

wird ferner, direct und nach vorhergegangener Neutralisation, Kupferoxydhydrat mit tiefblauer Farbe lösen.

Treten diese Reactionen nicht ein, so ist auf Abwesenheit von Asparagin und Glutamin zu schliessen. Ein positives Ergebniss der Prüfung ist aber nicht als ein sicherer Beweis für das Vorhandensein der genannten Amide zu betrachten; denn es könnte durch andere in den Extracten enthaltene Stoffe eine Täuschung hervorgebracht werden. So wird z. B. auch das Allantoin (welches in jungen Platanensprossen vorkommt) durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt und entwickelt beim Erhitzen mit Kalilauge oder Barytwasser Ammoniak. Indessen gibt eine wässrige Lösung dieses Körpers beim Erhitzen mit Kupferoxydhydrat keine blaue Flüssigkeit; ferner aber ist dasselbe vom Asparagin und Glutamin leicht dadurch zu unterscheiden, dass es auch durch Silbernitrat und Ammoniak gefällt wird und beim Kochen mit Alkalien Oxalsäure liefert. Substanzen, welche sich mit Bezug auf die oben angegebenen Reactionen dem Asparagin und Glutamin ganz gleich verhalten, sind meines Wissens in den Pflanzen bis jetzt nicht nachgewiesen worden; indessen ist die Möglichkeit, dass solche noch aufgefunden werden, nicht ausgeschlossen.*) Um die Gegenwart von Asparagin und Glutamin in der bei Zerlegung des Quecksilberniederschlags erhaltenen Flüssigkeit sicher nachzuweisen, muss man sie daher entweder in Substanz abscheiden oder doch wenigstens ihre charakteristischen Zersetzungsproducte, Asparaginsäure und Glutaminsäure, darstellen. Die Ausführung der betreffenden Versuche bietet auch keine besonderen Schwierigkeiten dar. Was zunächst das Asparagin betrifft, so glaube ich aus den von uns gemachten Erfahrungen schliessen zu dürfen, dass dasselbe wohl stets in Krystallen erhalten wird, wenn man die bei Zerlegung des Quecksilberniederschlags erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak oder Soda neutralisirt und auf ein geringes Volumen eindunstet. Dass auch das Glutamin sich auf solchem Wege in Krystallform gewinnen lässt, haben E. Bosshard und ich gezeigt;**) indessen krystallisirt dieses Amid viel schwieriger als Asparagin und ich glaube daher nicht,

*) Auch ist es möglich, dass in der bei Zerlegung des Quecksilberniederschlags erhaltenen Flüssigkeit sich ein Gemenge von Stoffen vorfindet, welches jene Reactionen hervorbringen kann. Aus den in der nachfolgenden Abhandlung mitgetheilten Thatsachen ergibt sich z. B., dass auch etwas Ammoniak in den Quecksilberniederschlag eingehen kann.

**) A. o. a. O.

dass es stets gelingen wird, es aus jener Flüssigkeit zur Abscheidung zu bringen. Es liegt nun aber auf der Hand, dass diese Flüssigkeit ein viel besseres Material zur Darstellung von Glutaminsäure darbietet, als der ganze Pflanzenextract, in welchem neben Glutamin noch zahlreiche andere Substanzen sich vorfinden. Man wird also die genannte Flüssigkeit mit Salzsäure zu kochen und die dabei entstandene Glutaminsäure in der früher beschriebenen Weise als Bleisalz zur Abscheidung zu bringen haben.

Es gelang mit Leichtigkeit, nach diesem Verfahren Glutaminsäure aus den Flüssigkeiten darzustellen, welche bei Zersetzung der im Rübensaft und im Saft der Kürbiskeimlinge durch salpetersaures Quecksilberoxyd hervorgebrachten Niederschläge erhalten werden.*)

Die Identificirung der so gewonnenen Säure (insbesondere ihre Unterscheidung von Asparaginsäure) bietet keine besonderen Schwierigkeiten dar. Die Verbindung der Glutaminsäure mit Salzsäure ist schwer löslich in concentrirter Salzsäure und krystallisirt in schönen, glänzenden Krystallen; sättigt man eine Glutaminsäurelösung mit Kupferoxydhydrat und dunstet sie dann ein, so scheidet sich schon in der Wärme das glutaminsaure Kupfer als schweres, blaues Krystallpulver aus (während asparaginsaures Kupfer in feinen, hellblauen Nadeln krystallisirt); durch Bleisalze wird Glutaminsäure im Gegensatz zur Asparaginsäure aus einer wässrigen, mit Ammoniak neutralisirten Lösung nicht gefällt. Zur ganz sicheren Entscheidung ist freilich eine Elementaranalyse nöthig.

So weit meine Erfahrungen reichen, wird man mit Hülfe des beschriebenen Verfahrens sich wohl stets Aufschluss darüber verschaffen können, ob Asparagin und Glutamin in einem Pflanzensaft oder Pflanzenextract vorhanden sind — und zwar auch dann, wenn diese Amide nur in geringer Quantität sich vorfinden.

---

*) Zu erwähnen ist, dass jenen Niederschlägen in der Regel etwas basisch salpetersaures Quecksilberoxyd beigemengt ist und dass in Folge davon die bei Zerlegung derselben erhaltenen Flüssigkeiten etwas Salpetersäure enthalten. Sollte man glauben, dass dieselbe störend wirkt, so kann man sie, wenn nicht vollständig so doch zum grössten Theil, beseitigen, indem man jene Flüssigkeiten mit einer Base neutralisirt, deren Salpetersäureverbindung in Weingeist löslich ist, sie sodann bis zum Syrup eindunstet und letzteren mehrmals mit starkem Weingeist extrahirt. Vom Asparagin und Glutamin löst sich bei dieser Behandlung nur wenig auf.

2. Ueber Ammoniakbestimmung in Pflanzensäften und Pflanzenextracten.

Von

E. Bosshard.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehalts der Pflanzen kamen bisher hauptsächlich zwei Methoden zur Verwendung: entweder hat man das Ammoniak aus der mit Kalkmilch vermischten Flüssigkeit in der Kälte abdunsten lassen und in titrirter Säure aufgefangen (Methode von Schlösing) oder man hat die ammoniakhaltige Flüssigkeit der Destillation mit Magnesia unterworfen.

Die Anwendung dieser Methoden kann wohl nicht beanstandet werden, wenn es sich um Extracte handelt, welche neben Ammoniaksalzen keine anderen Stickstoffverbindungen enthalten als Eiweissstoffe,*) Peptone, nicht flüchtige Alkaloide und stickstoffhaltige Glykoside. Anders ist die Sachlage, wenn sich in den Extracten auch Asparagin und Glutamin vorfinden. Dass diese Amide, welche bekanntlich leicht unter Wasseraufnahme in asparaginsaures resp. glutaminsaures Ammonium übergehen, bei der Ammoniakbestimmung nach Schlösing's Methode eine Störung hervorbringen können, ergibt sich schon aus Beobachtungen, welche in dieser Zeitschrift von E. Schulze mitgetheilt worden sind.**) Auf Veranlassung des Genannten habe ich es unternommen, diesen Gegenstand eingehender zu bearbeiten und festzustellen, wie sich in Asparagin und Glutamin enthaltenden Extracten das Ammoniak bestimmen lässt.

Zunächst handelte es sich darum zu ermitteln, wie sich Asparagin und Glutamin bei Einwirkung von kalter Kalkmilch und bei der Destillation ihrer wässerigen Lösungen mit Magnesia verhalten. Diese Frage liess sich jetzt entscheiden, weil inzwischen das Glutamin von uns dargestellt ist und in den Bereich der Untersuchungen gezogen werden konnte.

Ehe ich die Resultate der bezüglichen Versuche mittheile, ist es erforderlich, über die Einrichtung der dabei verwendeten Apparate einige Angaben zu machen.

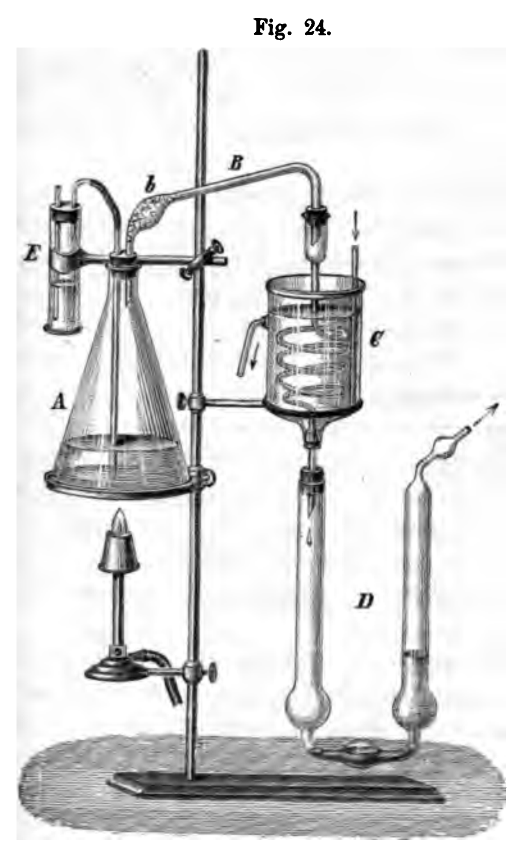
---

*) Dass man die Eiweissstoffe durch Coaguliren oder durch Fällungsmittel zuvor entfernen kann, braucht hier kaum erwähnt zu werden.

) Diese Zeitschrift **21, 19.

Die Bestimmungen nach Schlösing's Methode wurden in der Weise ausgeführt, dass die mit Kalkmilch vermischten Flüssigkeiten in flachen Glasschalen (mit ebenem Boden) unter kleinen, luftdicht auf Glasplatten aufstehenden Glasglocken aufgestellt wurden, während die zum Auffangen des entwickelten Ammoniaks bestimmte Säure sich in kleinen, über jenen Glasschalen aufgestellten Porzellanschälchen befand. In diesen Schälchen wurde nach beendeter Absorption die Säure direct (ohne Verdünnung) zurücktitrirt. In einigen Fällen wurden die Glocken durch Quecksilber abgesperrt.

Fig. 24.



Die Destillation der Versuchsflüssigkeiten mit Magnesia wurde in dem, durch die nebenstehende Fig. 24 veranschaulichten Apparate vorgenommen: Als Entwickelungsgefäss diente ein Erlenmeyer'scher Kolben A von circa 500 *cc* Inhalt. Aus diesem treten die ammoniakhaltigen Dämpfe durch ein etwas ansteigendes Rohr B, welches an einer Stelle eine mit Glasperlen gefüllte Kugel b trägt (um das Mitreissen von Flüssigkeit zu verhindern) in einen kleinen Kühler C. Das in letzterem condensirte Ammoniakwasser tropft in das mit titrirter Schwefelsäure versehene Absorptionsgefäss D. Dieses letztere ist am besten von solcher Beschaffenheit zu wählen, dass man in ihm selbst die Säure zurücktitriren kann, ohne sie durch Ausspülen weiter verdünnen zu müssen. Die Verbindungen waren durch

Kautschukstopfen hergestellt. Während der ganzen Destillation wurde mittelst einer Wasserluftpumpe ein schwacher Strom zuvor durch verdünnte Schwefelsäure (E) geleiteter Luft durch den Apparat gesaugt, wodurch Schäumen sehr vermindert und die Austreibung des Ammoniaks beschleunigt wird.*)

Zum Auffangen des Ammoniaks diente stets titrirte Schwefelsäure (etwa halbnormal). Dieselbe wurde zurücktitrirt mit Barytlauge.**) Die Titerstellung der Säure geschah mittelst reiner Soda.

Versuche mit reinem Ammoniumchlorid gaben folgende Resultate:

A. Schlösing'sche Methode.

	Angewandt		Erhalten	
	NH_4Cl	entspr. N	N	
	g	*g*	*g* entspr.	Proc.
1)	0,3012	0,078818	0,07769	98,6
2)	0,3012	0,078818	0,07752	98,4
3)	0,3012	0,078818	0,07679	97,4

B. Destillation mit Magnesia.

	Angewandt		Erhalten	
	NH_4Cl	entspr. N	N	
	g	*g*	*g* entspr.	Proc.
1)	0,3012	0.078818	0,07840	99,4
2)	0,3012	0,078818	0,07876	99,9
3)	0,30156	0,078951	0,07716	97,7
4)	0,2000	0,052336	0,05211	99,7
5)	0,2000	0,052336	0,05211	99,7
6)	0,0500	0,013084	0,01293	98,8
7)	0,0500	0,013084	0,01274	97,3

Beide Methoden geben also etwas zu niedrige, immerhin aber befriedigende Resultate.

---

*) Zuerst empfohlen von Eder, diese Zeitschrift **16**, 310.

**) Bei der Destillations-Methode werden die vorgelegten 20 *cc* titrirter Schwefelsäure verdünnt durch das mit dem Ammoniak überdestillirende Wasser. Es wurde daher auch bei der Titerstellung der für diese Versuche verwendeten Säure die letztere in ungefähr dem gleichen Maasse mit Wasser verdünnt. Es zeigte sich, dass diese Verdünnung einen Einfluss auf die Endreaction ausübte — in dem Sinne, dass das Eintreten der letzteren etwas verzögert wurde.

Ich beschreibe nun zunächst die Versuche, welche zeigen sollen, wie sich Asparagin und Glutamin bei Behandlung mit Kalkmilch in der Kälte und bei der Destillation mit Magnesia verhalten. Es wurden dazu durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigte und sorgfältig getrocknete Präparate verwendet. Um alkalifreie Kalkmilch zu erhalten, wurde möglichst reines Kalkhydrat mit destillirtem Wasser mehrmals durch Decantation ausgewaschen. Die für die Destillationsversuche verwendete Magnesia war reine Magnesia usta und gab keine Reaction auf Calciumverbindungen.

No.	Angewendet *g*	Erhalten in Form von NH_3 *g* N		entspr. Procenten der aus Asparagin und Glutamin als NH_3 abspaltbaren N-Menge
	A. Schlösing'sche Methode.			
		Nach 48stündigem Stehen	Nach 5tägigem Stehen	
1	0,2 kryst. Asparagin	0,000714	—	3,82
2	0,2 „ „	0,000357	—	1,91
3	0,2 „ „	0,000357	—	1,91
4	0,2 „ „	0,000357	—	1,91
5	0,2 „ „	—	0,001327	7,1
6	0,2 „ „	—	0,001706	9,13
7	0,2 Glutamin	0,00872	—	45,4
8	0,2 „	—	0,016492	85,9
		nach 72 Stunden		
9	0,2 „	0,00926	—	48,3
			nach 10 Tagen	
10	0,2 „	—	0,016984	88.5
	B. Destillation mit Magnesia.			
11	0,2 kryst. Asparagin	0,001774		9,5
12	0,2 „ „	0,001419		7,5
13	0,2013 Glutamin	0,006396		33,1
14	Gleiche Substanz*)	0,005643		29,2
15	0,2 Glutamin	0,006396		33,3

Aus den in der vorstehenden Tabelle zusammengestellten Versuchsergebnissen geht hervor, dass Asparagin und Glutamin bei längerer Berührung mit kalter Kalkmilch oder beim Erhitzen ihrer wässerigen

*) Die mit Magnesia destillirte Flüssigkeit wurde mit neuer Magnesia versetzt und unter Vorlage einer neuen Quantität Schwefelsäure nochmals destillirt.

Lösungen mit Magnesia partiell zersetzt werden. Vom Asparagin zerfällt freilich nur ein geringer Theil. Nach 48stündiger Berührung mit Kalkmilch sind erst 2—4 % des Asparagins unter Ammoniakabspaltung zersetzt worden, beim Erwärmen mit Magnesia während der Dauer einer Destillation 7—9 %.

Das Glutamin dagegen wird in viel stärkerer Weise angegriffen. Nach 48stündiger Berührung mit Kalkmilch sind 45 %, nach 5 Tagen schon 86 % zersetzt. Auch bei der Destillation mit Magnesia werden circa 30—33 % zerlegt.

Daraus folgt, dass bei Anwesenheit von Glutamin die Ammoniakbestimmung nach einer der beiden Methoden ganz unrichtige (zu hohe) Resultate liefern muss, dass ferner aber auch das Vorhandensein von Asparagin einen nicht unbeträchtlichen Fehler bedingt.

In einer Flüssigkeit, welche wenig Asparagin enthält, wird man allerdings noch ziemlich richtige Zahlen erhalten können.*) Da aber in Pflanzenextracten das Ammoniak stets in geringer, das Asparagin häufig in relativ sehr grosser Menge aufzutreten pflegt, so muss auch bei asparaginhaltigen Extracten die Anwendung der beiden Methoden im Allgemeinen beanstandet werden.**) Der Fehler wird bei der Destillationsmethode vielleicht noch dadurch vergrössert werden können, dass die wässerigen Pflanzenextracte in der Regel Alkaliphosphate enthalten, aus welchen beim Erhitzen mit Magnesia Alkali frei werden kann, welches bekanntlich mit Leichtigkeit aus den genannten Amiden Ammoniak abspaltet.

Dass Kaliumphosphat wirklich einen Einfluss übt, scheint der nachstehende Versuch zu zeigen:

---

*) Nach Schlösing's Methode besonders dann, wenn man zur rascheren Austreibung des Ammoniaks einen luftverdünnten Raum herstellt.

) Bei Mittheilung der früher erwähnten Beobachtungen, nach welchen die Schlösing'sche Methode bei Anwendung auf asparagin- und glutaminhaltige Pflanzenextracte zu hohe Zahlen liefert, hat E. Schulze (diese Zeitschrift **21, 20) die Vermuthung ausgesprochen, dass in jenen Extracten die genannten Amide in Folge von Gährungsprocessen zum Theil in asparaginsaures und glutaminsaures Ammonium übergehen und so der Einwirkung der Kalkmilch zugänglich werden. Auf Grund der oben mitgetheilten Versuchsergebnisse muss man jedoch annehmen, dass Asparagin und Glutamin direct von der Kalkmilch angegriffen werden, wenn auch die Einwirkung nur eine langsame ist. Es ist an dieser Stelle auch noch zu erwähnen, dass die genannten Amide durch Kali- und Natronlauge schon in der Kälte zersetzt werden und zwar verhältnissmässig schnell.

Angewendet zur Destillation mit Magnesia:

0,2 *g* Asparagin (= 0,018666 *g* N) + 0,2 *g* $K_3 PO_4$.

Gefunden 0,002306 *g* N = 12,3 % der (halben) Stickstoffmenge. Ein Zusatz von nur 0,1 *g* $K_3 PO_4$ zeigte keinen merklichen Einfluss.

Um den Ammoniakgehalt von Pflanzenextracten nach einer der beiden besprochenen Methoden genau zu finden, müsste man das Asparagin und Glutamin zuvor fortschaffen. Der Gedanke lag nahe, für diesen Zweck die vor Kurzem gemachte Beobachtung*) zu verwerthen, dass jene Amide durch salpetersaures Quecksilberoxyd fällbar sind. Allerdings kann man die Amide durch das genannte Reagens nicht ganz vollständig entfernen,**) aber es gelingt doch sie soweit fortzuschaffen, dass der durch ihre Anwesenheit bedingte Fehler nur ein sehr geringer sein kann. Ich machte zunächst einige Versuche mit einem Gemisch von Asparagin und Ammoniumchlorid. Die Lösung dieser beiden Stoffe wurde mit einer möglichst neutralen Lösung von Mercurinitrat ausgefällt, der Niederschlag durch Filtration beseitigt und ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde das überschüssige Quecksilber durch Schwefelwasserstoff ausgefällt,***) das Quecksilbersulfid abfiltrirt und die so erhaltene Lösung zur Ammoniakbestimmung benutzt. Dabei wurde, um den in der Flüssigkeit enthaltenen Schwefelwasserstoff (der die Titration stören könnte) zu binden, der Magnesia etwas Bleiglätte zugesetzt.

Angewendet: 0,1 *g* Asparagin + 0,060313 *g* $NH_4 Cl$ = 0,015783 *g* N;
Gefunden: 0,015610 *g* N = 98,9 % des Salmiakstickstoffs.
Angewendet: 0,05 *g* Asparagin + 0,03125 *g* $NH_4 Cl$ = 0,00818 *g* N;
Gefunden: 0,00816 *g* N = 99,7 % des Salmiakstickstoffs.

Der günstige Ausfall dieser Versuche veranlasste mich, die gleiche Methode auf einige Asparagin und Glutamin enthaltende Pflanzensäfte

---

*) M. vergl. die vorige Abhandlung.

**) Die betreffenden Niederschläge sind löslich in Salpetersäure. Da nun eine wässerige Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds bekanntlich stets sauer ist, so kann die Ausfällung keine ganz vollständige sein. Sie wird eine fast vollständige, wenn man nach dem Zusatz des Reagens die Flüssigkeit mit Magnesia oder Magnesiumcarbonat neutralisirt. Es würde natürlich ein Fehler sein, wenn man der Flüssigkeit ein Neutralisationsmittel bis zur alkalischen Reaction zusetzen wollte, da in diesem Falle (beim Vorhandensein von Ammoniak) Amidverbindungen des Quecksilbers niederfallen könnten.

***) Wollte man die quecksilberhaltige Flüssigkeit mit Magnesia destilliren, so würde man wegen des Entstehens von Amidverbindungen des Quecksilbers zu wenig Ammoniak erhalten.

zur Anwendung zu bringen. Als solche verwendete ich frischen Kartoffel- und Rübensaft.

Als die Säfte zur Reinigung mit Bleiessig, hierauf mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, die Filtrate vom Quecksilberniederschlag mit Schwefelwasserstoff behandelt und sodann mit Magnesia destillirt wurden, erhielt ich die nachfolgenden Resultate:

Angewendet:		Erhalten N in Form von Ammoniak
Rübensaft a)	50 *cc*	Spur *)
«	50 «	desgl.
«	50 «	desgl.
Rübensaft b)	100 «	0,00196 *g* N
Kartoffelsaft a)	100 «	Spur
«	100 «	desgl.
Kartoffelsaft b)	50 «	0,00116 « «
«	50 «	0,00097 « «
Kartoffelsaft c)	60 «	0,00058 « «

Es wurden also aus diesen Säften nur höchst geringe Ammoniakmengen (in maximo 0,002 % des Safts betragend) erhalten. **) In einigen Fällen rühren dieselben vielleicht nur von den der Ausfällung entgangenen Resten von Asparagin und Glutamin her.

Den gleichen Säften wurde nun, nachdem dieselben durch Behandlung mit Bleiessig gereinigt worden waren, Chlorammonium in

*) Die zum Zurücktitriren der vorgelegten Säure erforderliche Barytmenge differirte so wenig von der bei der Titerstellung gebrauchten Menge, dass die Differenz in die Fehlergrenze hineinfällt und es demnach unthunlich erscheint, diese Differenz auf Ammoniak zu berechnen, um so mehr, als in den durch das überdestillirte Wasser verdünnten Flüssigkeiten die Titration nicht mehr so scharf ist.

**) Welchen Einfluss übrigens die Behandlung der Säfte mit salpetersaurem Quecksilberoxyd hatte, zeigten Versuche, in welchen Säfte, die nur mittelst Bleiessigs gereinigt worden waren, der Destillation mit Magnesia unterworfen wurden:

Angewendet:	Erhalten N in Form von Ammoniak:
50 *cc* Kartoffelsaft	0,00472 *g* N
50 „ Rübensaft	0,00451 „ „
50 „ „	0,00433 „ „
50 „ „	0,00546 „ „
50 „ „	0,00602 „ „

bestimmter Menge zugesetzt. Dann fügte ich eine zur Ausfällung der Amide hinreichende Quantität von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu, füllte die Flüssigkeit mit dem Niederschlag auf ein bestimmtes Volum auf, filtrirte durch ein trocknes Filter und verwendete einen aliquoten Theil des ablaufenden Filtrats (nach Beseitigung des überschüssigen Quecksilbers vermittelst Schwefelwasserstoffs) für die Destillation mit Magnesia. Die dabei erhaltenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

No.	Angewendet			Erhalten in Form von Ammoniak	
	cc Saft	zugesetzt		N nach Abzug des aus dem Saft selbst stammenden	entspr. Procenten des Salmiak-stickstoffs
		NH_4Cl g	= N g	g	
1.	30 Rübensaft	0,05	0,01308	0,01242	94,8
2.	200 „	0,08	0,02093	0,01543	73,6
3.	150 „	0,06	0,01570	0,01204	76,6
4.	100 „	0,10	0,02617	0,02212	84,5
5.	100 Kartoffelsaft	0,07143	0,01887	0,01554	82,4
6.	100 „	0,07143	0,01887	0,01479	78,3

Es wurde also stets zu wenig Stickstoff gefunden. Das Deficit ist um so beträchtlicher, je grösser die Quantität des angewendeten Stoffes im Verhältniss zum zugesetzten Salmiak war — je mehr Quecksilberniederschlag demnach erhalten wurde. Daraus ist zu schliessen, dass der Niederschlag von Asparagin- resp. Glutaminquecksilber Ammoniak einschliesst, und zwar um so mehr, je voluminöser er ist. Die Vermuthung liegt nahe, dass schwer lösliche Doppelsalze von Ammonium und Quecksilber (deren Existenz längst bekannt ist) in den Niederschlag eingegangen sind.*) Für die Richtigkeit dieser Vermuthung spricht die Wahrnehmung, dass die beim Auswaschen der Quecksilberniederschläge mit heissem Wasser ablaufenden Waschflüssigkeiten noch lange Zeit hindurch (nachdem das erste Filtrat längst entfernt sein musste) Ammoniak-Reaction gaben. Ich stellte daher einige weitere Versuche in der Weise an, dass die Niederschläge mit heissem Wasser

*) Indessen gibt Mercurinitrat bei directem Zusatz zu Ammoniumsalzen keine Fällung.

ausgewaschen wurden, bis die ablaufenden Flüssigkeiten mit Nessler'-schem Reagens nur noch schwache Reaction gaben. Dann wurden dieselben mit den ersten Filtraten vereinigt und nach Entfernung des Quecksilbers für die Ammoniakbestimmung verwendet:

No.	Angewendet			Gefunden in Form von Ammoniak	
	cc Saft	zugesetzt		N nach Abzug des aus dem Saft selbst stammenden	entspr. Procenten des Gesammtstickstoffs
		NH_4Cl *g*	= N *g*	*g*	
1.	62,5 Kartoffelsaft	0,0625	0,01636	0,01486	90,8
2.	50 „	0,04167	0,01090	0,00963	88,3
3.	50 „	0,05	0,01308	0,01117	85,3
4.	50 „	0,05	0,01308	0,01117	85,3
5.	25 „	0,05	0,01308	0,01176	89,8
6.	25 „	0,05	0,01308	0,01157	88,4

Auch in den vorstehenden Bestimmungen ist noch zu wenig Stickstoff gefunden worden. Das Deficit beträgt indessen, wenn man die absoluten Werthe in Betracht zieht, doch nur 0,0013 bis 0,0019 *g*. Wenn man von der in einem Pflanzenextract vorhandenen Ammoniakmenge, welche ja doch stets nur eine geringe ist, bei der Analyse 85—90 % findet, so fällt wohl das Deficit für diejenigen Zwecke, welche man bei solchen Bestimmungen verfolgt, kaum noch in's Gewicht (allerdings ist es möglich, dass in Extracten, welche nur sehr wenig Ammoniak enthalten, der Fehler — in Procenten ausgedrückt — ein grösserer wird). *)

Bessere Resultate als nach dem im Vorigen beschriebenen Verfahren erhielt ich nach einer schon von E. Schulze**) in einigen Fällen

*) Setzt man das Auswaschen der Quecksilberniederschläge in der oben angegebenen Weise sehr lange fort, so erhält man Filtrate von so grossem Volumen, dass man sie nicht gut direct für die Destillation mit Magnesia verwenden kann; es ist erforderlich, sie zuvor einzuengen. Directes Eindunsten der durch das überschüssige Quecksilbersalz sauren Flüssigkeiten ist nicht räthlich, weil dabei die in der Flüssigkeit noch vorhandenen Reste von Asparagin und Glutamin unter Ammoniakbildung zersetzt werden können. Es empfiehlt sich daher, nur die Waschflüssigkeiten einzuengen, nachdem man dieselben zuvor durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und annähernd neutralisirt hat.

) Diese Zeitschrift **21, 14.

angewendeten Methode, welche darin besteht, dass man die ammoniakhaltige Flüssigkeit ansäuert und mit überschüssiger Phosphorwolframsäure *) versetzt, den so erhaltenen Niederschlag auf einem Filter sammelt und mit Wasser auswäscht, welchem etwas Salz- oder Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure zugesetzt sind, denselben sodann mit dem Filter in eine Glasschale bringt, mit Kalkmilch mischt und das abdunstende Ammoniak nach Schlösing's Verfahren in titrirter Schwefelsäure auffängt. Bei Anwendung dieses Verfahrens auf wässerige Extracte aus getrocknetem jungem Grase **) und aus Lupinenkeimlingen, welche Extracte theils direct, theils nach Zusatz von Salmiak für die Bestimmung benutzt wurden, erhielt ich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen:

No.	Angewendet			Erhalten in Form von NH_3
	cc Extract	zugesetzt		
		NH_4Cl *g*	= N *g*	N *g*
1.	50 Extr. aus Lupinenkeimlingen	0	0	0,00265
2.	50 dto.	0	0	0,00303
3.	50 dto.	0,05	0,01308	0,01517
4.	100 Extract aus jungem Grase	0	0	0,00270
5.	100 dto.	0	0	0,00232
6.	100 dto.	0,10	0,02617	0,02818
7.	100 dto.	0,05	0,01308	0,01540
8.	100 dto.	0,05	0,01308	0,01544

Subtrahirt man von den Stickstoffmengen, welche die mit Salmiak versetzten Extracte gegeben haben, die bei directer Verwendung der Extracte erhaltenen, so entspricht die Differenz den vom Salmiak herstammenden Stickstoffquantitäten. Ich stelle dieselben im Folgenden mit den der Theorie nach im zugesetzten Salmiak enthaltenen Mengen zusammen:

*) Dieselbe war nach der von Scheibler (Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie **24**, 179) gegebenen Vorschrift dargestellt.

**) Dieselben waren 1—2 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure gekocht worden, um die geringe Quantität von Asparagin und ähnlichen Körpern, welche sich darin vorfanden, unter Ammoniakbildung zu zersetzen.

No.	Zugesetzt in Form von Salmiak N	Wiedergefunden N	Zu wenig gefunden N	Von 100 Theilen des Salmiakstickstoffs wiedergefunden
	g	g	g	Proc.
4.	0,01308	0,01233	0,00075	94,2
6.	0,02617	0,02567	0,00050	98,1
7.	0,01308	0,01289	0,00019	98,5
8.	0,01308	0,01293	0,00015	98,8

Die vorstehenden Resultate sind befriedigend; das Verfahren leidet aber nach den sowohl früher schon von E. Schulze als auch von mir gemachten Erfahrungen an dem Uebelstande, dass die nach dem Zusatz von Phosphorwolframsäure entstehenden ammoniakhaltigen Niederschläge sich zum Theil so fest an die Glaswandungen ansetzen, dass sie bei der Filtration nur mit Mühe loszulösen sind. Auch das Mischen der Niederschläge mit Kalkmilch ist insofern keine erwünschte Operation, als möglicherweise während derselben schon ein wenig Ammoniak entweichen kann. Es empfiehlt sich daher, die Methode in folgender Weise zu modificiren: Man bringt nur denjenigen Theil des ammoniakhaltigen Niederschlages auf das Filter, welcher sich leicht aus dem Gefäss loslösen lässt. Den Rest lässt man in letzterem, wäscht ihn ebenso wie den auf das Filter gebrachten Theil des Niederschlages mit der früher angegebenen Waschflüssigkeit aus, löst sodann das im Glase festsitzende mit heissem Wasser ab und spült den ganzen Niederschlag mit sammt dem Filter in den bei der Destillationsmethode als Zersetzungsgefäss dienenden Erlenmeyer'schen Kolben. Man fügt hierauf Magnesia zu und destillirt. Nach diesem Verfahren erhielt ich folgende Resultate:

No.	Angewendet: cc Extract	Angewendet: zugesetzt NH_4Cl	Angewendet: zugesetzt = N	Erhalten in Form von NH_3: N
		g	g	g
1.	100 Extract aus jungem Grase	0	0	0,00309
2.	dto.	0,10	0,02617	0,02856
3.	dto.	0,05	0,01308	0,01544
4.	dto.	0,05	0,01308	0,01583

Berechnet man in derselben Weise wie früher die aus dem Salmiak stammenden Stickstoffquantitäten und stellt dieselben mit dem theore-

tischen Stickstoffgehalt der den Extracten zugefügten Salmiakmengen zusammen, so ergibt sich Folgendes:

No.	Zugesetzt in Form von Salmiak N g	Wiedergefunden N g	Zu wenig gefunden N g	Von 100 Theilen des Salmiakstickstoffs wiedergefunden Proc.
2.	0,02617	0,02547	0,00070	97,3
3.	0,01308	0,01235	0,00073	94,4
4.	0,01308	0,01274	0,00034	97,3

Die in der vorstehenden Tabelle mitgetheilten Resultate können für befriedigende erklärt werden; der Stickstoff des den Extracten zugesetzten Salmiaks ist bis auf einen in die Fehlergrenze fallenden Bruchtheil wiedergefunden worden. Da bei der Destillation der ammoniakhaltigen Niederschläge mit Magnesia nicht höhere Zahlen erhalten worden sind, als bei der Behandlung derselben mit kalter Kalkmilch, so ist anzunehmen, dass die übrigen in die Niederschläge eingegangenen stickstoffhaltigen Stoffe (Peptone u. s. w.) bei der Destillation der Niederschläge mit Magnesia keinen Fehler hervorbringen.

Auf einen Umstand, welcher bei Ausführung des beschriebenen Verfahrens einen Fehler bedingen kann, ist noch aufmerksam zu machen. Asparagin und Glutamin zersetzen sich schon in der Kälte langsam unter Ammoniakabspaltung, wenn man ihren wässerigen Lösungen starke Mineralsäuren zusetzt. Bei Ausfällung des Ammoniaks mittelst Phosphorwolframsäure sind die Extracte mit Schwefel- oder Salzsäure anzusäuern; die Acidität der Flüssigkeit wird ferner noch durch das im Ueberschuss zugesetzte Fällungsmittel vermehrt. Es empfiehlt sich daher, die mit Phosphorwolframsäure versetzte Flüssigkeit nur 1—2 Stunden stehen zu lassen und dann zu filtriren.*) Dass zur völligen Ausfällung des Am-

*) Die für die obigen Versuche verwendeten Extracte aus jungem Grase waren (wie früher schon erwähnt worden ist) vor der Verwendung 1—2 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure gekocht worden; sie enthielten also keine Amide mehr, welche unter der Einwirkung von Säure in der Kälte langsam unter Ammoniakbildung sich zersetzen konnten. Es sind demnach gerade die Resultate der mit diesem Material angestellten Versuche beweisend für die Schlussfolgerung, dass man vermittelst des Phosphorwolframsäure-Verfahrens den Ammoniakgehalt eines Pflanzenextracts ermitteln kann, während dagegen die mit dem asparagin-

moniaks längeres Stehenlassen nicht erforderlich ist, zeigen die Versuche 3 und 4 der obigen Tabelle. Im Versuch 4 wurde nach 1—2 stündigem Stehen filtrirt; im Versuch 3 dagegen liess ich die Flüssigkeit vor der Filtration über Nacht stehen. Trotzdem wurde im letzteren Versuch nicht mehr Ammoniak gefunden als im ersteren.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit sind folgende Schlussfolgerungen abzuleiten:

1) Bei directer Verwendung asparagin- und glutaminhaltiger Pflanzenextracte für die Ammoniakbestimmung nach Schlösing's Methode oder für die Destillation mit Magnesia fallen die Resultate zu hoch aus.

2) Ziemlich richtige (etwas zu niedrige) Resultate erhält man, wenn man die genannten Amide durch salpetersaures Quecksilberoxyd ausfällt und die mit Schwefelwasserstoff behandelten Filtrate der Destillation mit Magnesia unterwirft.

3) Durch Ausfällung des Ammoniaks mit Phosphorwolframsäure und Destillation der in Wasser vertheilten Niederschläge mit Magnesia (oder auch durch Behandlung derselben nach Schlösing's Methode) lässt sich der Ammoniakgehalt von Pflanzensäften und Pflanzenextracten mit genügender Genauigkeit bestimmen.

Die für die Ausführung der unter 2) und 3) genannten Methoden zu gebenden Vorschriften wiederhole ich im Folgenden noch einmal in aller Kürze:

ad 2) Man versetzt die Extracte mit salpetersaurem Quecksilberoxyd so lange noch ein Niederschlag entsteht, bringt den letzteren

---

haltigen Extract aus Lupinenkeimlingen ausgeführten Versuche weniger einwurfsfrei sind. E. Schulze hat an d. a. O. darauf aufmerksam gemacht, dass die sogenannte Phosphorwolframsäure nach den darüber vorliegenden Untersuchungen ein Gemenge verschiedener Verbindungen sei und dies als einen Umstand bezeichnet, welcher ihrer Anwendung zu analytischen Bestimmungen nicht gerade günstig sei (insofern man nicht wissen könne, ob die bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Präparate ganz gleich wirken). Da indessen bei meinen Versuchen zwei Präparate von verschiedener Darstellung zur Verwendung kamen und da die mit denselben erhaltenen Resultate eben so günstig ausgefallen sind, wie die früher von E. Schulze mit einem andern Präparat erhaltenen, so darf man wohl annehmen, dass man vermittelst der nach Scheibler's Vorschrift dargestellten Phosphorwolframsäure das Ammoniak stets vollständig ausfällen kann.



auf ein Filter und wäscht anfangs mit kaltem, dann mit heissem Wasser aus. Das so erhaltene Filtrat behandelt man zur Entfernung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff, beseitigt das Schwefelquecksilber durch Filtration und benutzt abgemessene Antheile der resultirenden Lösung für die Destillation mit Magnesia (unter Zusatz von etwas Bleiglätte, um überschüssigen Schwefelwasserstoff zu binden). Falls es erforderlich ist die vom Quecksilberniederschlag ablaufende Flüssigkeit einzuengen, so verwendet man dazu nur die beim Auswaschen erhaltenen verdünnten Waschwasser.

ad 3) Man säuert die Extracte mit Salzsäure oder Schwefelsäure an, fügt Phosphorwolframsäure im Ueberschuss hinzu, filtrirt nach 1 bis 2 Stunden, behandelt den Niederschlag in der früher angegebenen Weise und destillirt mit Magnesia.

In Bezug auf die Darstellung der Extracte aus getrockneten Pflanzen ist zu bemerken, dass man für diesen Zweck am besten kaltes Wasser anwendet und bei der weiteren Verarbeitung der Extracte längeres Eindampfen vermeidet, damit nicht aus Asparagin und Glutamin Ammoniak gebildet wird.

Zum Schluss möge darauf aufmerksam gemacht werden, dass beim Vorhandensein von flüchtigen Alkaloiden, Methylamin, Trimethylamin etc. die Bestimmung des Ammoniakgehalts einer Pflanzensubstanz nach einer der beschriebenen Methoden nicht möglich ist. Für die Ermittelung des Ammoniaks sowohl als wie für die mancher anderen Pflanzenbestandtheile lassen sich für alle Fälle gültige Vorschriften überhaupt nicht geben.

Analytische Belege.

Die bei den Bestimmungen vorgelegte Schwefelsäure wurde mit Barytwasser zurücktitrirt. Ich gebe im Folgenden nur die Anzahl der Cubikcentimeter Barytlauge an, welche dem bei der Bestimmung entwickelten Ammoniak entsprechen (die Differenz zwischen den nach der Absorption des Ammoniaks verbrauchten und den bei der Titerstellung verbrauchten Cubikcentimetern).

Die verwendeten Barytlaugen hatten die folgenden Titer:

a	1 *cc*	Barytlauge	=	0,0035477 *g* N
b	1 «	«	=	0,0037623 « «
c	1 «	«	=	0,0037913 « «
d	1 «	«	=	0,0038601 « «
e	1 «	«	=	0,0035718 « «

Versuche mit reinem Asparagin und Glutamin (pag. 332).

A. Nach Schlösing.

Lösung von 2 *g* krystallisirtem Asparagin in 200 *cc*.
Angewendet je 20 *cc* = 0,2 Asparagin.

Gefunden	1)	0,2 *cc*	Barytlauge e	=	0,00071436 *g* N
	2)	0,1 «	« «	=	0,00035718 « «
	3)	0,1 «	« «	=	0,00035718 « «
	4)	0,1 «	« «	=	0,00035718 « «
	5)	0,35 «	Barytlauge c	=	0,0013269 « «
	6)	0,45 «	« «	=	0,0017061 « «

Lösung von 2 *g* Glutamin in 200 *cc*.
Angewendet je 20 *cc* = 0,2 *g* Glutamin.

Gefunden	7)	2,3 *cc*	Barytlauge c	=	0,0087199 *g* N
	8)	4,35 «	« «	=	0,0164919 « «
	9)	2,4 «	Barytlauge d	=	0,009264 « «
	10)	4,4 «	« «	=	0,0169844 « «

B. Destillation mit Magnesia.

Lösung von 2 *g* krystallisirtem Asparagin in 200 *cc*.
Angewendet je 20 *cc* = 0,2 *g* Asparagin.

Gefunden	11)	0,5 *cc*	Barytlauge a	=	0,0017738 *g* N
	12)	0,4 «	« «	=	0,0014191 « «

Angewendet 0,2013 *g* Glutamin.

Gefunden	13)	1,7 *cc*	Barytlauge b	=	0,0063959 *g* N
	14)	1,5 «	« «	=	0,0056434 « «

Angewendet 0,2 *g* Glutamin.
Gefunden 15) 1,7 *cc* Barytlauge b = 0,0063959 *g* N

Versuch mit Asparagin und Kaliumphosphat (pag. 334).

Angewendet 0,2 *g* Asparagin (kryst.) + 0,2 *g* $K_3 P\Theta_4$ (kryst.)
Gefunden 0,65 *cc* Barytlauge a = 0,002306 *g* N.

Versuche mit Asparagin und Ammoniumchlorid (ausgefällt mit Mercurinitrat). (pag. 334.)

1) Lösung von 2 *g* Asparagin in 200 *cc* und 2,4125 *g* NH_4Cl in 200 *cc*. Davon

Angewendet 20 *cc* = 0,2 *g* Asparagin + 20 *cc* = 0,24125 *g* NH_4Cl, ausgefällt mit Mercurinitrat, filtrirt, ausgewaschen; Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, auf 200 *cc* gebracht. Davon

50 *cc* mit Magnesia destillirt (= 0,05 *g* Asparagin und 0,0603125 *g* NH_4 Cl).

Gefunden 4,4 *cc* Barytlauge a = 0,0156099 *g* N.

2) Lösung von 2 *g* Asparagin in 200 *cc* und 2 *g* NH_4 Cl in 200 *cc*. Angewendet 40 *cc* = 0,4 *g* Asparagin + 25 *cc* = 0,025 *g* NH_4 Cl, gefällt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, auf 200 *cc* gebracht, filtrirt, vom Filtrat 100 *cc* mit Schwefelwasserstoff gefällt und auf 200 *cc* gebracht. Davon 50 *cc* = 0,05 *g* Asparagin und 0,03125 *g* NH_4 Cl mit Magnesia destillirt.

Gefunden 2,3 *cc* Barytlauge a = 0,0081597 *g* N.

Versuche mit Rübensaft und Kartoffelsaft (ohne Salmiak). (pag. 335.)

500 *cc* Rübensaft mit Bleiessig gefällt, auf 1000 *cc*, filtrirt;

1) 300 *cc* mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt, mit Magnesia annähernd neutralisirt, auf 600 *cc* gebracht, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff gefällt. Davon 200 *cc* = 50 *cc* ursprünglichen Saftes mit Magnesia destillirt.

Gefunden 0,05 *cc* Barytlauge.

2) Wie vorher. Gefunden weniger als 0,05 *cc* Barytlauge.

3) Wie vorher. Gefunden weniger als 0,05 *cc* Barytlauge.

4) Wie vorher (anderer Saft). 100 *cc* ursprünglicher Saft.

Gefunden 0,525 *cc* Barytlauge b = 0,001956 *g* N.

5) und 6) 300 *cc* Kartoffelsaft (vorher durch Bleiessig gereinigt) gefällt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, neutralisirt mit kohlensaurer Magnesia, auf 350 *cc* gebracht, Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt. Je 100 *cc* davon mit Magnesia destillirt.

Gefunden 5) 0,05 *cc* Barytlauge.

6) weniger als 0,05 *cc* Barytlauge.

7) und 8) 200 *cc* Kartoffelsaft (durch Bleiessig gereinigt) mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt, auf 400 *cc* gebracht, filtrirt, gefällt mit Schwefelwasserstoff. Davon je 100 *cc* = 50 *cc* des ursprünglichen Saftes destillirt mit Magnesia.

Gefunden 7) 0,3 *cc* Barytlauge d = 0,001158 *g* N

8) 0,25 « « « = 0,000965 « «

9) Wie vorher (anderer Saft). Angewendet 62,5 *cc* ursprünglichen Saftes.

Gefunden 0,15 *cc* Barytlauge d = 0,000579 *g* N.

Versuche mit Rübensaft und Kartoffelsaft und zugesetztem Ammoniumchlorid (pag. 336).

1) Angewendet 30 *cc* Rübensaft (mit Bleiessig gereinigt) + 0,05 *g* NH_4 Cl, gefällt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd etc.
   Gefunden 3,3 *cc* Barytlauge b = 0,012415 *g* N.
2) Angewendet 200 *cc* Rübensaft (gereinigt) + 0,08 *g* NH_4 Cl.
   Gefunden 4,1 *cc* Barytlauge b = 0,015425 *g* N.
3) Angewendet 150 *cc* Rübensaft + 0,06 *g* NH_4 Cl.
   Gefunden 3,2 *cc* Barytlauge b = 0,012039 *g* N.
4) 500 *cc* Rübensaft + 0,5 *g* NH_4 Cl, gefällt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, auf 800 *cc* gebracht, filtrirt, gefällt mit Schwefelwasserstoff. Davon 100 *cc* = 62,5 *cc* ursprünglichen Saftes = 0,0625 *g* NH_4 Cl mit Magnesia destillirt.
   Gefunden 4,0 *cc* Barytlauge b.
   Berechnet auf 100 *cc* ursprünglichen Saft mit 0,1 *g* NH_4 Cl = 6,4 *cc* Barytlauge = 0,02407888 *g* N. Hiervon subtrahirt die für 100 *cc* Saft direct gefundene Stickstoffmenge (pag. 336 Versuch 4)
   gibt = 0,02212248 *g* N.
5) 100 *cc* Kartoffelsaft (gereinigt mit Bleiessig und ammoniakfrei) + 0,071428 *g* NH_4 Cl, gefällt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, Filtrat mit Schwefelwasserstoff.
   Gefunden 4,1 *cc* Barytlauge c = 0,015544 *g* N.
6) 100 *cc* Kartoffelsaft (wie vorher) + 0,071428 *g* NH_4 Cl.
   Gefunden 3,9 *cc* Barytlauge c = 0,014786 *g* N.

Versuche mit Kartoffelsaft und Salmiak, Quecksilberniederschlag ausgewaschen (pag. 337).

1) 62,5 *cc* Kartoffelsaft (gereinigt) + 0,0625 *g* NH_4 Cl in üblicher Weise mit salpetersaurem Quecksilberoxyd behandelt.
   Gefunden 4,0 *cc* Barytlauge d = 0,015440 *g* N. Davon ab für
   62,5 *cc* Saft direct gefunden = 0,000579 « « (p. 335 Vers. 9)
   0,014861 *g* N.
2) 50 *cc* Saft, behandelt wie vorher, + 0,041666 *g* NH_4 Cl.
   Gefunden 2,77 *cc* Barytlauge d = 0,0106922 *g* N. Davon ab für
   50 *cc* Saft direct gefunden = 0,0010615 « « (p. 335 Mittel
   0,0096307 *g* N aus 7) und 8)
3) und 4) 250 *cc* Kartoffelsaft + 0,25 *g* NH_4 Cl, gefällt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, ausgewaschen, Filtrat auf 1000 *cc*, gefällt

mit Schwefelwasserstoff. Davon je 200 *cc* (= 50 *cc* ursprünglichen Saftes) = 0,05 *g* NH_4Cl destillirt mit Magnesia.

Gefunden [3) und 4)] je 3,7 *cc* Barytlauge d = 0,0142822 *g* N
Davon ab, direct gefunden für 50 *cc* Saft = 0,0031108 « «
0,0111714 *g* N

5) und 6) 250 *cc* Kartoffelsaft + 0,5 *g* NH_4Cl, behandelt wie oben, Filtrat auf 1000 *cc*. Davon je 100 *cc* (= 0,05 *g* NH_4Cl, 25 *cc* ursprünglichen Saftes) mit Magnesia destillirt.

Gefunden 5) 3,45 *cc* Barytlauge d = 0,013317 *g* N
Davon ab für 25 *cc* Saft direct gefunden = 0,001555 « «
0,011762 *g* N

Gefunden 6) 3,4 *cc* Barytlauge d = 0,013124 *g* N
Davon ab für 25 *cc* Saft direct gefunden = 0,001555 « «
0,011569 *g* N

Versuche mit Phosphorwolframsäure (pag. 338).

Extract aus 236 *g* frischen Lupinenkeimlingen, mit Bleizucker gefällt und auf 410 *cc* gebracht. Davon je 50 *cc* mit Salzsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure versetzt. Ueber Nacht stehen lassen, dann filtrirt. Niederschläge mit Kalkmilch nach Schlösing behandelt.

1) Angewendet 50 *cc* Extract ohne NH_4Cl.
Gefunden 0,7 *cc* Barytlauge c = 0,002654 *g* N.
2) Angewendet 50 *cc* Extract ohne NH_4Cl.
Gefunden 0,8 *cc* Barytlauge c = 0,003033 *g* N.
3) Angewendet 50 *cc* Extract + 0,05 *g* NH_4Cl.
Gefunden 4,0 *cc* Barytlauge c = 0,015165 *g* N.

Extract aus 40 *g* getrocknetem jungem Grase, mit Salzsäure erwärmt, auf 600 *cc* gebracht. Davon je 100 *cc* gefällt mit Phosphorwolframsäure. Niederschläge zersetzt nach Schlösing.

4) Angewendet 100 *cc* Extract ohne NH_4Cl.
Gefunden 0,7 *cc* Barytlauge d = 0,002702 *g* N.
5) Angewendet 100 *cc* Extract ohne NH_4Cl.
Gefunden 0,6 *cc* Barytlauge d = 0,002316 *g* N.
6) Angewendet 100 *cc* Extract + 0,1 *g* NH_4Cl.
Gefunden 7,3 *cc* Barytlauge d = 0,028178 *g* N.
7) Angewendet 100 *cc* Extract + 0,05 *g* NH_4Cl.
Gefunden 3,95 *cc* Barytlauge d = 0,015397 *g* N.

8) Angewendet 100 *cc* Extract + 0,05 *g* NH_4 Cl.
Gefunden 4,0 *cc* Barytlauge d = 0,015440 *g* N.

Versuche mit Phosphorwolframsäure und Destillation der Niederschläge mit Magnesia (pag. 339).

Extract aus 40 *g* getrocknetem jungem Grase, mit Bleizucker gefällt und mit Salzsäure gekocht, auf 500 *cc* gebracht. Davon je 100 *cc* mit Phosphorwolframsäure gefällt, Niederschläge mit Magnesia destillirt.

1) Angewendet 100 *cc* Extract ohne NH_4 Cl.
Gefunden 0,8 *cc* Barytlauge d = 0,003088 *g* N.
2) Angewendet 100 *cc* Extract + 0,1 *g* NH_4 Cl.
Gefunden 7,4 *cc* Barytlauge d = 0,028564 *g* N.
3) Angewendet 100 *cc* Extract + 0,05 *g* NH_4 Cl.
Gefunden 4,0 *cc* Barytlauge d = 0,015440 *g* N.
4) Angewendet 100 *cc* Extract + 0,05 *g* NH_4 Cl.
Gefunden 4,1 *cc* Barytlauge d = 0,015826 *g* N.

Alkohol im Gehirne bei Trunkenheit.

Von

Dr. H. F. Kuijper.

Vor einigen Jahren wurde mir die gerichtlich-chemische Untersuchung der Leiche einer Ertrunkenen übertragen um womöglich die Frage zu entscheiden, ob diese Person in betrunkenem Zustande in's Wasser gerathen sei. Vor Kurzem wurde mir von dem Richter wieder dieselbe Frage vorgelegt, und auch jetzt wurden mir die Körpertheile eines Ertrunkenen zum Behufe der Untersuchung zur Verfügung gestellt. Als Beitrag zur gerichtlichen Chemie kann vielleicht die Mittheilung meiner Untersuchungen einigen Werth haben, und ich lasse dieselben hier fast in derselben Form folgen, in der sie von mir dem Richter vorgelegt wurde. Die Untersuchung der Leiche der Ertrunkenen werde ich A, die des Ertrunkenen B nennen. Obgleich die Untersuchung A seiner Zeit schon anderwärts von mir veröffentlicht worden ist (siehe Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde 1871), so glaube ich dieselbe doch hier vorausschicken zu müssen, weil die Untersuchung B als

Fortsetzung derselben angesehen werden kann und mit derselben gleichsam ein Ganzes bildet.

A.

Am Abende vor dem Tage, an welchem um 10 Uhr Morgens die Leiche gefunden wurde, hatte die Verstorbene um 8 Uhr Zwolle verlassen, um sich auf einem einsamen Wege nach dem eine halbe Stunde von der Stadt entfernten Hause zu begeben, wo sie als Magd diente. Um 7 Uhr Abends am folgenden Tage, wahrscheinlich 22 Stunden nach dem Tode, wurde die Leichenöffnung vorgenommen und der Magen nebst Inhalt in eine sehr gut schliessende Flasche gebracht. Am darauf folgenden Morgen wurde mit der Untersuchung begonnen. Auf mein Ersuchen wurde auch noch das Gehirn aus der Leiche genommen und ebenso wie der Magen in geeigneter Weise für die Untersuchung aufbewahrt. Bemerkenswerth war die dunkel fleischrothe Färbung der ganzen Leiche, aber namentlich der Wangen und der Arme.

Untersuchung des Magens nebst Inhalt.

Die Masse wurde mit ein wenig kohlensaurem Natron neutralisirt, in eine grosse Retorte gebracht, welche mit einem Liebig'schen Kühler verbunden war, durch den ein continuirlicher Strom kalten Wassers ging und an dem eine Vorlage befestigt war, die in schmelzendem Eis stand. Beim Oeffnen der Flasche war der Geruch nach Alkohol sehr merklich; auch bei der Leichenöffnung wurde derselbe wahrgenommen. Die Retorte wurde anfangs auf einem Wasserbade erhitzt; die dabei übergegangene Flüssigkeit betrug 22 *cc*. Ein zweites Destillat B wurde auf einem Oelbade von 120° C. erhalten und betrug 42 *cc*; ebenso ein drittes Destillat C auch von 42 *cc*; ein viertes D von 122 *cc*; ein fünftes E von 270 *cc* und ein sechstes F von 120 *cc*.

Da die Quantitäten, namentlich die des ersten Destillates, zu gering waren um das specifische Gewicht derselben mittelst des Aräometers zu bestimmen, so wurde dazu das Pyknometer angewandt. Alle Bestimmungen wurden bei 15° C. ausgeführt, während reines destillirtes Wasser von derselben Temperatur als Einheit angenommen ward. Folgende Resultate wurden erhalten:

Destillat A. 22 *cc* mit einem specifischen Gewicht von 0,9780, entsprechend 18,25 Volumprocent oder 4,01 *cc* Alkohol;

Destillat B. 42 *cc* mit einem specifischen Gewicht von 0,9740, entsprechend 22,18 Volumprocent oder 9,13 *cc* Alkohol;

Destillat C. 42 *cc* mit einem specifischen Gewicht von 0,9810, entsprechend 15,30 Volumprocent oder 6,42 *cc* Alkohol;

Destillat D. 122 *cc* mit einem specifischen Gewicht von 0,9909, entsprechend 6,63 Volumprocent oder 8,08 *cc* Alkohol;

Destillat E und F, beide mit einem specifischen Gewichte von 1,0000, worin kein Alkohol mehr anwesend war.

Also zusammen 27,64 *cc* Alkohol bei 15° C.

Diese Menge ist zwar, wenigstens für die meisten Personen, gewiss nicht genügend um Trunkenheit zu verursachen, aber in dem Magen wurden auch kleine Blätter von Wasserpflanzen gefunden, und es war deshalb höchst wahrscheinlich bei dem Ertrinken und nachher Wasser in dies Organ gerathen, welches bei dem Herausziehen der Leiche zum Theil wieder verloren ging, so dass die ganze Menge Flüssigkeit schliesslich nur noch 618 *cc* betrug. Von grösserer Wichtigkeit war darum die

Untersuchung des Gehirns.

Dieses wurde auf dieselbe Weise behandelt wie der Magen mit seinem Inhalte. Beim Oeffnen der Flasche, in der dasselbe 20 Stunden lang aufbewahrt worden war, wurde ein sehr schwacher Alkoholgeruch wahrgenommen. Es wurden aus einem Oelbade 7 Destillate erhalten:

No. 1 bei 110° C. 22 *cc* mit einem specifischen Gewicht von 1,0017, worin jedoch nur Spuren von Alkohol wahrgenommen wurden;

No. 2 bei 130° C. 26 *cc* mit einem specifischen Gewicht von 0,9970, was 2,12 Volumprocent oder 0,55 *cc* Alkohol entspricht;

No. 3 bei 130° C. 58 *cc* mit einem specifischen Gewicht von 0,9960, was 2,86 Volumprocent oder 1,66 *cc* Alkohol ergibt;

No. 4 bei 130° C. 180 *cc* mit einem specifischen Gewicht von 0,9990, also 0,66 Volumprocent oder 1,19 *cc* Alkohol;

No. 5, 6 und 7 bei 130° C. 164 respective 266 und 214 *cc*; alle mit einem specifischen Gewicht von 1,0000 und keine Spur von Reaction auf Alkohol mehr ergebend.

Zusammen wurden also in dem Gehirne 3,4 *cc* Alkohol bei 15° C. gefunden.

Nähere Untersuchung der erhaltenen Destillate.

Es musste jetzt noch die Frage entschieden werden, in wie weit das geringere specifische Gewicht der Destillate im Vergleiche mit dem des destillirten Wassers beigemengtem Alkohol zugeschrieben werden

durfte; es hätte ja doch vielleicht Ammoniak aus dem Magen und dem Gehirne mit übergegangen sein können, und das specifische Gewicht auch dadurch gesunken sein. Wie jedoch schon zu Anfang mitgetheilt worden ist, wurde mit der Untersuchung schon den zweiten Morgen nach dem Tode begonnen, so dass von einer erheblichen Zersetzung noch keine Rede sein konnte; Magen und Mageninhalt wurden mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und keines der daraus erhaltenen Destillate hatte eine alkalische Reaction. Wohl war dies in ziemlich hohem Maasse der Fall bei Destillat No. 1, das vom Gehirn herrührte, welches auch einen Tag später der Untersuchung unterworfen wurde, aber nichts desto weniger hatte dies doch ein noch höheres specifisches Gewicht als Wasser, und es scheinen also anfangs auch noch andere flüchtige Substanzen, die schwerer als Wasser waren, aus dem Gehirn mit übergegangen zu sein. Bei der Erwärmung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ergab sich, dass eben dies Destillat wegen seines unbedeutenden Reductionsvermögens sehr wenig Alkohol enthielt, was sicherlich wohl eine sonderbare Erscheinung genannt werden darf, obwohl wir dabei doch in Betracht ziehen müssen, dass dies Destillat bei 110° und alle andern bei 130° erhalten worden waren; als schwerere Flüssigkeit mit sehr geringem Alkoholgehalt, wurde dies Destillat mit Rücksicht auf die Hauptfrage, Alkohol im Gehirne bei Trunkenheit, fernerhin ganz ausser Acht gelassen.

Die Destillate No. 2, 3 und 4, die gleichfalls vom Gehirne herrührten, reagirten alle neutral; eine ganz geringe Menge von einem jeden derselben wurde mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erwärmt; 2 und 3 wirkten dabei sehr stark reducirend und der Geruch nach Aldehyd und Aethylacetat wurde in reichlichem Maasse wahrgenommen, während die Reduction und die Bildung dieser beiden Oxydationsproducte auch bei No. 4 noch ziemlich bedeutend waren.

Darauf wurden die drei Destillate sämmtlich in ein mit einem Kühler verbundenes Kölbchen gegossen und die Hälfte davon in eine kleine Vorlage überdestillirt. Die drei zuerst übergegangenen Tropfen wurden besonders aufgefangen, und diese waren sehr gut brennbar.

Alle diese Reactionen wurden auch mit den vier ersten aus Magen und Mageninhalt erhaltenen Destillaten vorgenommen, und auch bei diesen war das Vorhandensein von Alkohol sehr deutlich.

B.

Zuerst wurde ausgeführt die

Untersuchung des Magens und seines Inhalts.

Dabei ergab sich jedoch sofort, weil Magen und Mageninhalt zusammen nicht mehr als 212 *g* wogen, dass fast der ganze Inhalt des Magens verloren gegangen war, sei es in Folge von heftigem Erbrechen kurz vor dem Tode, sei es dass bei und nach dem Herausziehen aus dem Wasser, oder während der gerichtlichen Leichenöffnung der Mageninhalt grossentheils verloren gegangen war.

Magen und Mageninhalt mit 35 *cc* zum Nachspülen verwandten destillirten Wassers wurden in einen Kolben gebracht, der auf einem Oelbade erwärmt wurde und mit dem ein Liebig'scher Kühler und eine Vorlage verbunden war. Die Reaction des Magens und seines Inhalts war neutral. Beim Oeffnen der Flasche, in der sie enthalten waren, ergab sich, dass die Fäulniss schon so weit vorgeschritten war, dass der Alkoholgeruch, wenn derselbe vorhanden gewesen, nicht mehr wahrzunehmen war. Vor der Destillation ward noch ein wenig Natriumcarbonat zugesetzt worauf drei Destillate erhalten wurden und zwar:

No. 1 von 15 *cc*
No. 2 von 135 *cc* und
No. 3 von 30 *cc*.

No. 1 wurde zuerst näher untersucht. Die Reaction auf Alkohol, beim Kochen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, was mit einem kleinen Theile der Flüssigkeit vorgenommen wurde, war deutlich wahrzunehmen, obgleich das specifische Gewicht, das mit der grössten Genauigkeit vermittelst des Pyknometers bestimmt worden war, etwas grösser war als das des reinen Wassers und zwar 1,0027. Hieraus ergab sich also, dass beim Destilliren, ebenso wie es auch bei der Untersuchung A bemerkt wurde, auch noch andere und zwar schwerere Substanzen als Wasser übergegangen sein mussten. Auch beim Destilliren von Rinderhirn nahm ich dieselbe Erscheinung wahr, da ich hier ein specifisches Gewicht von 1,0017 fand.

Die Reaction des Destillats war alkalisch.

Auch bei dem Destillat No. 2 war die Reaction auf Alkohol beinahe ebenso deutlich wie bei No. 1, aber auch hier war das specifische Gewicht etwas höher als das des reinen Wassers und zwar 1,0017.

Das Destillat No. 3 wurde auf sein specifisches Gewicht nicht näher untersucht; die Reaction auf Alkohol war bei demselben nicht wahrzunehmen.

Darauf wurde, was von No. 1 und No. 2 noch übrig war, zusammengegossen und auf's Neue destillirt, nachdem es vorher mit verdünnter Schwefelsäure deutlich sauer gemacht war, und zwar um so mehr, weil das Nessler'sche Reagens mit demselben sehr deutlich die Reaction auf Ammoniak gab, welche letztere Substanz das specifische Gewicht des Destillates erniedrigen würde. Es wurden zwei Destillate erhalten, das erste No. 1′ von 30 *cc* und ein zweites No. 2′ von 58 *cc*. Beide waren etwas trübe und wurden also filtrirt, worauf das erste wieder deutlich die Reaction auf Alkohol gab, welche bei dem zweiten nicht wahrzunehmen war. Das specifische Gewicht des ersten war 0,9982, das des zweiten 1,000. Was noch nicht abdestillirt war, gab auch keine Reaction auf Alkohol, so dass dies nicht näher untersucht wurde.

Untersuchung des Gehirns.

Von dem Gehirne, welches 1208 *g* wog, wurden 519 *g* genommen und daraus drei Destillate erhalten No. 4, No. 5 und No. 6 ganz auf dieselbe Weise wie dies für No. 1, No. 2 und No. 3 aus Magen und Mageninhalt beschrieben worden ist. No. 4 betrug 50 *cc*, No. 5 143 *cc* und No. 6 86 *cc*.

Obwohl die Reaction auf Alkohol namentlich bei No. 4 und No. 5 deutlich war, wurden diese drei Destillate, die stark getrübt waren, einer erneuerten Destillation unterworfen. Es wurden also drei neue Destillate erhalten No. 4′, No. 5′ und No. 6′, die noch nicht ganz klar waren, und von denen das erste (welches 35 *cc* betrug) ein specifisches Gewicht von 0,9962 hatte, und das zweite (von 101 *cc*) ein solches von 1,0008. Beide Destillate, namentlich das erste, zeigten die Reaction auf Alkohol, welche bei dem dritten Destillate No. 6′ nicht wahrgenommen wurde. Darauf wurden diese Destillate mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, weil die Reaction stark alkalisch war und auf's Neue destillirt. Von den so erhaltenen Destillaten No. 4″, No. 5″ und No. 6″ hatte No. 4″, das 30 *cc* betrug, ein specifisches Gewicht von 0,9951, No. 5″ (von 54 *cc*) eines von 0,99987, während No. 6″ nicht näher untersucht worden ist, weil darin keine Reaction auf Alkohol wahrgenommen werden konnte, während sie in No. 4″ sehr stark war, aber in No. 5″ beinahe ganz fehlte.

Untersuchung der Leber.

Von der Leber, die 1608,5 *g* wog, wurden 823,5 *g* genommen. Dieses Quantum wurde auf dieselbe Weise wie Magen, Mageninhalt und

Gehirn der Destillation unterworfen. Es wurden vier Destillate No. 7, No. 8, No. 9 und No. 10 erhalten. No. 7 gab die Reaction auf Alkohol stark. No. 8 auch, obwohl etwas schwächer, und No. 9 auch noch deutlich, aber No. 10 nicht mehr.

Alle Destillate reagirten stark alkalisch, so dass sie auf's Neue, wenigstens theilweise, destillirt werden mussten, nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert worden waren. Die drei neuen Destillate No. 7', No. 8' und No. 9', die anfangs etwas trübe waren, aber nachdem sie eine Zeit lang gestanden hatten fast klar abgegossen werden konnten, gaben alle, obwohl in abnehmendem Maasse, die Reaction auf Alkohol. Das specifische Gewicht von No. 7', dessen Quantum 80 *cc* betrug, war 0,9969. Durch Destillation mit etwas Kaliumhydroxyd wurde daraus eine ganz helle Flüssigkeit No. 7'' im Betrage von 55,5 *cc* erhalten, welche die Alkoholreaction sehr stark gab, mit einem specifischen Gewichte von 0,9956.

Darauf wurden alle von der Leber herrührenden Flüssigkeiten ausser diesem lestzten Destillat No. 7'', sowohl Destillate als Rückstände, die zusammen 484 *cc* betrugen, mit etwas Kaliumhydroxyd auf's Neue destillirt und daraus erhalten:

Ein Destillat No. 8'' von 80 *cc* mit einem spec. Gew. von 0,9952
« « « 9'' « 68 « « « « « « 0,9999
« « « 10'' « 79 « « « « « « 1,0000

von denen nur No. 8'' noch deutlich die Alkoholreaction zeigte, während dieselbe bei den übrigen nicht mehr wahrzunehmen war.

Nehmen wir jetzt zur Berechnung der Menge des Alkohols überall die reinen Destillate, die zuletzt erhalten worden waren, und die, wie die gefundenen specifischen Gewichte ergeben, deutlich auf Alkohol hinweisen, in Uebereinstimmung auch mit den durch die Reaction mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhaltenen Resultaten, so finden wir:

1. Für Magen und Mageninhalt.

Destillat No. 1' von 30 *cc* mit einem specifischen Gewicht von 0,9982 gibt einen Alkoholgehalt von 1,19 % oder 0,357 *cc*.

2. Für das Gehirn.

Destillat No. 4'' von 30 *cc* mit einem specifischen Gewicht von 0,9951 ergibt 3,49 % oder 1,047 *cc* Alkohol.

Destillat No. 5'' von 54 *cc* mit einem specifischen Gewicht von 0,99987 ergibt 0,09 % oder 0,049 *cc* und also zusammen 1,096 *cc* Alkohol und da von den 1208 *g* des Gehirns nur 519 *g* zur Unter-

suchung verwandt wurden, so erhält man als Gesammtmenge des Alkohols im Gerhirne 2,55 *cc* Alkohol.

3. Für die Leber.

Destillat No. 7'' von 55,5 *cc* mit einem specifischen Gewicht von 0,9956 ergibt 3,14 % oder 1,74 *cc* Alkohol.

Destillat No. 8'' von 80 *cc* mit einem specifischen Gewicht von 0,9952 ergibt 3,42 % oder 2,74 *cc* und also zusammen 4,48 *cc* Alkohol, und da von der Leber, die 1608,5 *g* wog, nur 823,5 *g* zur Untersuchung genommen worden waren, so erhält man für die Gesammtmenge des Alkohols in der Leber 8,75 *cc*.

Was nun den Schluss betrifft, der rücksichtlich der von dem Richter gestellten Frage, ob beide Personen in trunkenem Zustande in's Wasser gerathen sein könnten, aus den obigen Untersuchungen abgeleitet werden konnte, so glaubte ich in Beziehung auf B Folgendes bezeugen zu können.

Vorher möge noch angegeben werden, dass laut den in den letzten Jahren veröffentlichten Untersuchungen u. a. von A. Rajewsky*) und von J. Béchamp**) aus thierischen Körpertheilen kleine Mengen Alkohols unter gewöhnlichen Umständen erhalten werden können. Diese Quantitäten sind jedoch so gering, dass sie nur mit vieler Mühe dem Gewichte nach bestimmt werden können und sehr weit unter den relativ bedeutenden Mengen bleiben, die ich oben angegeben habe. Zum Ueberflusse habe ich Gehirn und Leber eines Rindes sowohl im gewöhnlichen als im bereits faulenden Zustande der Destillation in derselben Weise unterworfen wie sie oben angegeben ist, aber ich erhielt, wenigstens mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, noch keine wahrnehmbare Reaction.

Was die Menge Alkohol betrifft, die bei B von mir im Magen gefunden wurde, so ist dieselbe an und für sich betrachtet sehr gering, aber zieht man in Betracht, dass der Magen grossentheils leer war, und dass gerade der flüssige Theil des Inhaltes fast ganz fehlte, so ist doch das Gefundene, in Verbindung mit der ziemlich bedeutenden aus Gehirn und Leber erhaltenen Menge, ein Anzeichen, das nicht ohne Wichtigkeit ist. Ueberdies ist bekannt, dass der Alkohol sehr rasch

---

*) Pflüger's Archiv f. Physiologie **11**, 122; diese Zeitschrift **15**, 496.
) Compt. rend. **89, 573; diese Zeitschrift **20**, 603.

aus dem Magen theilweise in die verschiedenen Organe und Flüssigkeiten des Körpers wie Gehirn, Leber, Lunge, Muskeln, Blut und Harn übergeht und ferner auch ziemlich schnell durch Oxydation umgesetzt wird, so dass man selbst aus dem Nicht-Finden von Alkohol in dem Magen an und für sich nur mit Vorsicht würde folgern dürfen, dass wirklich kein Alkohol in demselben vorhanden gewesen sei. So theilt Sonnenschein in seinem Handbuche der gerichtlichen Chemie S. 258 einen Fall mit, dass bei einer Alkoholvergiftung, die nach 8 Stunden den Tod zur Folge hatte, kein Alkohol mehr in dem Magen nachgewiesen werden konnte. Von grösserer Wichtigkeit waren jedoch die relativ nicht geringen Mengen, die in dem Gehirne und namentlich in der Leber gefunden wurden, da diese deutlich zeigen, dass kurz vor dem Tode alkoholische Getränke, und höchst wahrscheinlich in bedeutendem Maasse, mussten genossen worden sein. Nehmen wir einmal an, um uns eine bestimmte Vorstellung zu machen, dass kurz nach einander 3 Gläser Wachholderbranntwein von 50 *cc* genossen wurden, und dass diese Flüssigkeit 45 bis 50% Alkohol enthielt, so kommt man zu einem Betrage von 67,5 bis 75 *cc* Alkohol, welcher bei diesem Manne einen abnormen Zustand hätte verursachen können. Da nun trotz der schnellen Verbreitung durch den ganzen Körper, und der schon rasch anfangenden Oxydation, also Umsetzung, doch noch in den einzelnen untersuchten Körpertheilen 11,66 *cc* Alkohol wiedergefunden wurden, und zwar obgleich fast der ganze Inhalt des Magens verloren gegangen war, so kann nicht geleugnet werden, dass hier dem Tode ein halb oder ganz trunkener Zustand vorausgegangen war.

Und obwohl nun vollkommene Sicherheit in Fällen wie dieser äusserst schwer und nur selten zu erhalten ist, so glaubte ich doch hinlänglichen Grund zu haben die Meinung aussprechen zu dürfen:

1) dass sich aus der Untersuchung ergab, dass vor dem Tode alkoholische Getränke müssen genossen worden sein, und

2) dass die Möglichkeit und selbst die Wahrscheinlichkeit sich nicht leugnen lässt, dass der Genuss dieser Alkoholica sehr wohl in solchem Maasse stattgefunden haben kann, dass halbe oder ganze Trunkenheit die Folge davon gewesen ist.

Hinsichtlich des Falles unter A, den ich oben beschrieben, glaubte ich auf die eben erwähnten Gründe hin mit noch mehr Wahrscheinlichkeit darauf schliessen zu dürfen, dass die betreffende Ertrunkene in trunkenem Zustande in's Wasser gerathen war; denn hier betrug ja die

Gesammtmenge des allein in Magen und Gehirn gefundenen Alkohols nicht weniger als 31,22 *cc*, während, wie ich bereits oben bemerkte, in dem Magen auch Blättchen von Wasserpflanzen gefunden wurden, so dass höchst wahrscheinlich bei dem Ertrinken und nachher Wasser in dieses Organ gelangt war, welches bei dem Herausziehen der Leiche wieder theilweise verloren ging, so dass das ganze Quantum der Flüssigkeit schliesslich nur noch 618 *cc* betrug, und die Menge des Alkohols in dem Magen vor dem Ertrinken sicher beträchtlicher gewesen sein muss, als die später wirklich gefundene. Gleichfalls ergab sich aus diesen Untersuchungen ziemlich sicher, dass die Person, um die es sich unter A handelt, ziemlich rasch nach dem Genusse der Alkoholica in's Wasser gerathen sein muss, während die unter B bezeichnete noch vorher geraume Zeit, sei es halb, sei es ganzen trunken umhergewankt ist.

Weiter ergibt sich aus dieser Untersuchung auf's Neue, dass das Gehirn einen sehr grossen Wassergehalt hat, der freilich schon durch von Bibra auf 75,6 % und durch Frémy auf 88 % bestimmt wurde. Bei A war zwar das Gehirn nicht vorher gewogen worden, aber es wurde hier in dem Gehirne einer erwachsenen Frau beinahe ein Liter Flüssigkeit gefunden. Was ferner den aus diesem Gehirne und den bei B erhaltenen Alkohol betrifft, so liefert dies den bestimmten Beweis, dass diese Substanz in erheblichem Betrage in die Organe aufgenommen wird. Lallemand (Du rôle de l'alcool dans l'organisme, in der Union médicale, 1859, No. 127) hatte Hunde mit Alkohol betäubt und aus dem Blute durch Destillation und Rectification über ungelöschten Kalk Alkohol, keine Essigsäure, erhalten; er wies dieselbe Substanz auch in der Exspirationsluft, dem Harne, dem Gehirne, der Leber und den Muskeln nach, in den beiden letzteren selbst noch mehr als im Blute. Dagegen behauptet Baudet (De l'alcool dans l'organisme, in der Union médicale, 1863, No. 135), gegen Lallemand, dass Alkohol grossentheils oxydirt wird und nur wenig als solcher den Körper verlässt; er wies den Uebergang von Alkohol in den Harn nach. Schulinus (Untersuchungen über die Vertheilung des Weingeistes im thierischen Organismus, Inaugural-Dissertation, Dorpat 1865) stellte Versuche mit Hunden und Pferden an, destillirte die Organe, neutralisirte die durch Ammoniumcarbonat alkalischen Destillate und destillirte dieselben auf's Neue. Er behauptet gegen Lallemand, dass Alkohol sich nicht im Gehirne und der Leber anhäuft, und grossentheils oxydirt oder zerlegt,

wenigstens nicht als Alkohol, den Körper verlässt. Sulżyński (Ueber die Wirkung des Alkohols, Chloroforms und Aethers auf den thierischen Organismus, Dorpat 1866) fand, dass sauerstoffhaltiges Blut auch ausserhalb des Körpers Alkohol oxydirt; sauerstoffhaltigem Blute zugesetzter Alkohol kann durch Destillation nicht ganz wiedergefunden werden. War das Blut vorher von Sauerstoff befreit worden, so wurde der zugesetzte Alkohol in viel grösserer Menge im Destillate erhalten. Anstie (The Lancet, 1868, No. 4 p. 121 a) behauptet, dass nur ein sehr geringer Theil des aufgenommenen Alkohols den Körper als solcher verlässt. Von $1^1/_2$ Unzen geht nach ihm nur $^1/_2$—1 grain mit dem Harne ab.

Nicht oft wird sich, wie in den beiden besprochenen Fällen, die Gelegenheit bieten, dass das menschliche Gehirn so rasch nach dem Tode und nach dem Genusse von Alkohol einer chemischen Untersuchung unterworfen werden kann. Daher rühren vielleicht die früheren, nicht sehr genauen und einander oft entgegengesetzten Ansichten in Betreff des Vorhandenseins und der Menge des Alkohols in dem menschlichen Gehirn nach dem Genusse von alkoholischen Getränken. Auch in dieser Hinsicht dürften deshalb die beiden besprochenen gerichtlichen Untersuchungen einiges Interesse beanspruchen.

Zwolle in Holland, 1. März 1883.

Ersetzung des Schwefelwasserstoffes bei dem systematischen Gang der qualitativen chemischen Analyse durch unterschwefligsaures Ammon.*)

Von

Anton Orlowski,

Magister der Pharmacie, Assistent für Chemie am Institut für Landwirthschaft und Forstwissenschaft zu Nowo-Alexandria.

Das Verhalten des unterschwefligsauren Natrons und Ammons zu Metallsalzlösungen und die leichte Zersetzbarkeit der unterschwefligsauren Salze durch Säuren haben mich zu einer näheren Untersuchung des Gegenstandes veranlasst. Diese führte mich zunäschst auf eine neue Methode zur Entdeckung des Cadmiums in Gegenwart von Kupfer **) und nun nach Beendigung der Untersuchung zu einem neuen, etwas ab-

*) In Betreff der Verwendung unterschwefligsaurer Alkalien zu gleichem oder ähnlichem Zwecke vergl. C. Himly, Annal. d. Chem. u. Pharm. **43**, 150 und H. Vohl, daselbst **96**, 237.

) Vergleiche diese Zeitschrift **21, 214.

geänderten Gang der qualitativen Analyse, bei welchem die Anwendung des Schwefelwasserstoffes vermieden ist.

Bevor wir uns mit diesem Gange der qualitativen Analyse bekannt machen, müssen einige Reactionen angeführt werden, welche durch die Einwirkung des unterschwefligsauren Ammons und Natrons auf Metallsalze in neutralen kalten, erwärmten, in kochenden und in mit Salzsäure angesäuerten Lösungen hervorgebracht werden. Um den Raum dieser Zeitschrift nicht ungebührlich in Anspruch zu nehmen verweise ich bezüglich der Einzelheiten auf meine ausführlichen Abhandlungen in dem Warschauer pharmaceutischen Journal und in dem Journal der russischen physisch-chemischen Gesellschaft 1883 p. 32 und theile hier nur die Hauptergebnisse meiner Untersuchungen mit.

I. Die Metalle, welche Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällt, werden auch durch unterschwefligsaures Ammon und Natron aus kochenden, mit Salzsäure angesäuerten Lösungen gefällt. Eine Ausnahme hiervon macht Blei, welches unter diesen Umständen in Lösung bleibt, sowie Zinn, Antimon und Cadmium, wenn die Flüssigkeit zu stark angesäuert ist.

II. Alle Metalle, welche aus kochenden, angesäuerten Lösungen durch unterschwefligsaures Ammon und Natron gefällt werden, können mittelst Schwefelammoniums oder Ammoniumsulfhydrats in zwei Gruppen getheilt werden.

III. Die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbaren Metalle werden auch durch die genannten unterschwefligsauren Salze nicht gefällt.

IV. Die Salze der alkalischen Erden, besonders Baryt-, Strontian- und theilweise Kalksalze verhalten sich gegen die unterschwefligsauren Salze ganz anders als gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium in angesäuerten und alkalischen Lösungen. Sie bilden unterschwefligsaure Salze der alkalischen Erden, welche aus leicht angesäuerten Lösungen durch Ammoniak gefällt werden. Ausserdem zersetzen sich die unterschwefligsauren Salze bei längerem Kochen in Sulfate und Sulfite.

V. Unterschwefligsaures Ammon und Natron sind recht charakteristische Reagentien für einige Metalle und eignen sich auch zu einigen Trennungen ganz besonders.

Die geringste Menge von Antimon lässt sich leicht entdecken, wenn man zu der mit wenig Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit tropfenweise eine Lösung von unterschwefligsaurem Ammon oder Natron zufügt. Der

sich hierbei bildende orangerothe Niederschlag zeigt sogleich die Gegenwart des Antimons an. Unter denselben Bedingungen geben die Arsenverbindungen einen sehr charakteristischen gelben Niederschlag.

Auch die Unterscheidung von Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalzen lässt sich leicht durch unterschwefligsaures Ammon oder Natron bewerkstelligen. Fügt man nämlich etwas Lösung von einem der genannten Hyposulfite zu der zu prüfenden Flüssigkeit, so entsteht augenblicklich ein schwarzer Niederschlag, wenn ein Quecksilberoxydulsalz zugegen ist.

Bei gewöhnlicher Temperatur geben unterschwefligsaure Salze in neutralen Lösungen von alkalischen Erden nur in Gegenwart von Baryt einen weissen Niederschlag, der sich anfänglich im Ueberschuss des Reagens' löst.

Dafür, dass man mit Hülfe von unterschwefligsaurem Ammon oder Natron Metalle von einander scheiden kann, sind die besten Beispiele die vorhin erwähnte Methode zur Entdeckung des Cadmiums in Gegenwart von Kupfer und die Möglichkeit die Metalle in entsprechende Gruppen zu theilen.

Ehe ich nun zu meinem neuen Gange der qualitativen Analyse übergehe, bei welchem der Schwefelwasserstoff vermieden und durch unterschwefligsaures Ammon oder Natron ersetzt ist, muss ich noch kurz von der Bereitung der genannten Reagentien sprechen.

Unterschwefligsaures Ammon bereitete ich durch Zerlegung von unterschwefligsaurem Kalk mit kohlensaurem Ammon. Obgleich der im Handel vorkommende unterschwefligsaure Kalk als Material zur Fabrikation des Antimonzinnobers dienen soll, ist es doch besser sich denselben auf folgende Weise selbst darzustellen.

In die concentrirte Lösung von Schwefelcalcium, welche man durch Kochen einer entsprechenden Menge von Schwefel mit Kalkmilch erhält, leitet man so lange einen Strom von schwefliger Säure, bis der Schwefel aufhört sich abzusetzen und die pomeranzengelbe Flüssigkeit ganz entfärbt wird. Die auf diese Weise erhaltene und vom Schwefel abfiltrirte Lösung von unterschwefligsaurem Kalk kann man mit kohlensaurem Ammon zersetzen, nach dem Absitzen des kohlensauren Kalkes filtriren und das Filtrat als Reagens benutzen. Noch besser ist es, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade abzudampfen und die erhaltenen Krystalle in 4 bis 5 Theilen Wasser aufzulösen. Da sich unter-

schwefligsaures Natron gegen Metallsalzlösungen eben so verhält wie unterschwefligsaures Ammon, so kann es in sehr vielen Fällen statt des letzteren gebraucht werden, um so mehr, da das unterschwefligsaure Natron in reinem Zustande und zu billigem Preise in sehr grosser Menge im Handel vorkommt. Zur Bereitung des Reagens wird ein Theil Salz in 4 bis 5 Theilen Wasser aufgelöst.

Gang der qualitativen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff.

Nach Beendigung der Vorproben auf gewöhnlichem Wege setzt man zu einer geringen Menge der zu untersuchenden neutralen oder schwach sauren Flüssigkeit, nachdem sie in einem Reagensgläschen erwärmt worden ist, ein wenig unterschwefligsaures Ammon und stellt zum Abkühlen hin. Entsteht ein weisser Niederschlag, so vermischt man die im Reagensglase befindliche Probe mit der ganzen auf Metalle zu untersuchenden Flüssigkeit, erwärmt dieselbe, fügt unterschwefligsaures Ammon zu und lässt stehen bis sich der Niederschlag vollständig abgeschieden hat. Der erhaltene Niederschlag kann bestehen aus den Sulfaten des Bleies, Baryums und Strontiums; letzteres setzt sich nur theilweise aus der Lösung ab. Den auf dem Filter ausgewaschenen Niederschlag erwärmt man mit alkalisch weinsaurem Ammon, welches von den erwähnten Sulfaten nur das Bleisulfat löst. Wenn die vom Niederschlag abgegossene Flüssigkeit mit Kaliumbichromat einen gelben Niederschlag bildet, der in Kalilauge löslich ist und mit Ammoniumsulfhydrat schwarz wird, und wenn in derselben Jodkalium einen gelben Niederschlag hervorbringt, der sich in kochendem Wasser löst und sich nach dem Erkalten in goldähnlichen Blättchen wieder ausscheidet, so ist das ein Beweis, dass Blei zugegen ist.

Den ungelöst gebliebenen weissen Niederschlag, welcher aus Sulfaten der alkalischen Erden besteht, kocht man nun mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali und kohlensaurem Kali, filtrirt, wäscht den Rückstand auf dem Filter gut mit heissem Wasser aus und behandelt ihn dann mit Salpetersäure. Kohlensaurer Strontian und Kalk lösen sich unter Aufbrausen, während Baryumsulfat unlöslich zurückbleibt. Will man den Nachweis führen, dass der Rückstand wirklich Baryt enthält, so schmilzt man denselben mit kohlensaurem Natron auf der Kohle vor dem Löthrohr, löst die erhaltene Schmelze in mit Wasser verdünnter Salzsäure, filtrirt und prüft mit verdünnter Schwefelsäure, mit Kalium-

bichromat oder mit Kieselfluorwasserstoffsäure. — Von der salpetersauren Lösung versetzt man einen Theil mit Gypslösung, bildet sich bald oder nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag, so ist dies ein Beweis für Strontian. In diesem Falle verdampft man, um auf Kalk zu prüfen, den Rest der salpetersauren Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, welcher den salpetersauren Strontian löst,*) den salpetersauren Kalk dagegen nicht. Gibt der in Wasser gelöste Niederschlag mit oxalsaurem Ammon in Gegenwart von Ammon einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, so ist die Anwesenheit von Kalk bewiesen.

Nach Entfernung der Metalle der ersten Gruppe (nämlich des Bleis, Baryums, Strontiums und Calciums) aus der Lösung macht man eine zweite Probe um sich zu überzeugen, ob Metalle der beiden nächsten Gruppen zugegen sind. Zu diesem Zwecke säuert man eine kleine Menge der Flüssigkeit, welche keine freie Salpetersäure enthalten darf,**) schwach mit Salzsäure an, erwärmt dieselbe in einem Reagensglase bis zum Aufkochen und setzt tropfenweise unterschwefligsaures Ammon oder Natron zu, erwärmt nochmals und schüttelt bis die Flüssigkeit erkaltet ist. Bildet sich nach dem Zusatz des unterschwefligsauren Salzes nur eine weisse, milchige Trübung und scheiden sich beim weiteren Kochen und Schütteln auf der Oberfläche der Flüssigkeit oder am Boden des Probirglases nur ölige Tropfen oder ein gelber, flockiger und compacter Niederschlag aus, so ist es nur Schwefel; Metalle der zweiten und dritten Gruppe sind dann in der Flüssigkeit nicht vorhanden.

Dagegen werden sich Metalle dieser Gruppen in der Flüssigkeit vorfinden, wenn ein gefärbter Niederschlag oder eine schwarze, braune, gelbbraune, orangerothe, gelbe oder hellgelbe Trübung entsteht. In diesem Falle säuert man die Hauptmenge der Lösung schwach mit Salzsäure an, ohne auf einen sich etwa bildenden weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür oder Chlorsilber zu achten, erwärmt in einem Kolben und giesst von Zeit zu Zeit eine kleine Menge von unterschwefligsaurem Ammon oder Natron hinzu, bis in der über dem Niederschlag befindlichen, gut geschüttelten Flüssigkeit keine weisse Trübung

*) Die alkoholische Lösung brennt bei Anwesenheit von Strontian mit intensiv rother Flamme.

**) Freie Salpetersäure veranlasst unter Umständen eine Aenderung der Reaction und verhindert das Absetzen von Quecksilber und Wismuth, dieselbe muss deshalb durch Abdampfen entfernt werden.

von Schwefel mehr entsteht, die nach dem Schütteln oft sehr leicht verschwindet. Bei dieser Operation muss man darauf achten: 1. Dass die Flüssigkeit von Anfang an bis zur Beendigung des Absetzens schwach sauer bleibt, — falls sie neutral wäre, müsste man sie mit Salzsäure etwas ansäuern; 2. ist ein Ueberschuss des unterschwefligsauren Salzes zu vermeiden, da sonst der flockige Niederschlag in einen feinen, pulverartigen übergeht; 3. muss man nach jedem Zusatz des Reagens die Flüssigkeit gut mischen; 4. muss man nach Beendigung der Ausfällung den Kolben in kaltem Wasser abkühlen oder zum Abkühlen hinstellen; 5. endlich muss man darauf achten, dass die Ausfällung, welche sehr wenig Zeit erfordert, unter einem gut ziehenden Abzuge vorgenommen wird, namentlich wenn man mit grösseren Flüssigkeitsmengen arbeitet, da sich bei der Reaction schweflige Säure entwickelt.

Der auf diese Art und unter diesen Bedingungen dargestellte Niederschlag kann enthalten die Schwefelverbindungen des Arsens, Antimons, Zinns, Platins, Goldes, Silbers, Kupfers, Quecksilbers, Wismuths und Cadmiums. Da die Sulfide des Antimons, Zinns und Cadmiums in starker Salzsäure löslich sind, können dieselben, wenn die Lösung stark sauer ist, nur theilweise ausgefällt werden oder ganz in Lösung bleiben, eben so wie bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf stark saure Flüssigkeiten.

Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird ausgewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und noch feucht mit Ammoniumsulfhydrat oder bei Anwesenheit von Kupfer mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium gekocht. Aus der gelbbraunen, von dem Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeit scheidet verdünnte Schwefelsäure einen flockigen Niederschlag (Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn u. s. w.) ab oder nur eine milchige Trübung von Schwefel. Hat man einen flockigen Niederschlag erhalten, so sammelt man denselben auf einem Filter und prüft ihn nach einer der bekannten Methoden. Am praktischsten ist es den Niederschlag zwischen Löschpapier ganz gut auszutrocknen und mit starker Salzsäure zu kochen. Antimon und Zinn gehen dann in Lösung, als Rückstand hinterbleibt Schwefelarsen und Schwefel oder nur Schwefel. Aus der abfiltrirten sauren Flüssigkeit schlägt man Antimon und Zinn mittelst Zinks als Metalle nieder. Nach Entfernung des überschüssigen Zinks und der Chlorzinklösung kocht man mit Salzsäure, welche nur das Zinn löst, das in dieser Lösung in bekannter Weise mittelst Quecksilberchlorids nachgewiesen wird. Einen beim

Kochen mit Salzsäure etwa gebliebenen Rückstand löst man in Königswasser, verdampft den Ueberschuss der Säure und verdünnt mit Wasser. Der sich dabei bildende weisse Niederschlag von basischem Chlorantimon wird mit Weinsäure und etwas Salzsäure gelöst und ein Theilchen der Lösung mit unterschwefligsaurem Ammon gekocht, worauf der charakteristische, orangerothe Niederschlag von Schwefelantimon entsteht. Ein anderes Theilchen der Flüssigkeit kann man auf einem Patindeckel mit Zink behandeln, wobei dann die bekannte Schwärzung des Platins eintreten wird.

Von dem vorhin erwähnten, in Salzsäure unlöslichen Rückstand, welcher aus Schwefelarsen und Schwefel oder nur aus Schwefel bestehen kann, erhitzt man ein Theilchen auf Kohle vor dem Löthrohr. Verbrennt er mit Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches, so ist wahrscheinlich Arsen vorhanden. In diesem Falle kocht man den Niederschlag mit starker Salzsäure und ein wenig chlorsaurem Kali, entfernt den Säureüberschuss durch Abdampfen, verdünnt mit Wasser und filtrirt von etwa ungelöstem Schwefel ab. Erwärmt man ein Theilchen dieser Lösung zum Kochen und fügt unterschwefligsaures Ammon oder Natron zu, so ensteht ein gelber Niederschlag. Eine andere Portion der Lösung gibt dann mit Ammoniak, Chlorammonium und Magnesiumsulfat den bekannten weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher auf Zusatz von Silbernitrat eine rothe Farbe annimmt.

Was die Metalle der dritten Gruppe anbetrifft, welche aus heissen, mit Salzsäure angesäuerten Lösungen durch unterschwefligsaures Ammon als Sulfide gefällt werden, deren Sulfide aber in Schwefelammonium resp. Schwefelalkalien unlöslich sind — Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismuth und Cadmium — so werden dieselben nach bekannten Methoden getrennt und erkannt. Handelt es sich nur um die Erkennung von Cadmium neben Kupfer, so wendet man zweckmässig eine der von mir hierfür vorgeschlagenen Methoden*) an, welche sich auf die Anwendung von Zinnchlorür und Schwefelmilch oder von unterschwefligsaurem Natron bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure gründen.

Zu der nun noch übrigen Flüssigkeit, in welcher unterschwefligsaures Ammon keinen Niederschlag hervorgebracht hatte, oder welche von dem enstandenen abfiltrirt worden ist, setzt man Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, Chlorammonium und dann Schwefelammonium

---

*) Diese Zeitschrift **21**, 214. — Warschauer pharm. Journal **8**, 265.

im Ueberschuss, erwärmt gelinde und sammelt einen etwa entstandenen Niederschlag, nachdem er sich gut abgesetzt hat, auf einem Filter. Dieser Niederschlag kann ausser den durch Schwefelammonium aus alkalischen Lösungen fällbaren Metallen — Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Aluminium, Eisen, Chrom — auch noch, aus uns schon bekannten Ursachen, Cadmium enthalten. Deshalb untersucht man diese Gruppe, sowohl wenn Chrom und Phosphorsäure zugegen als auch wenn sie abwesend sind, im allgemeinen in bekannter Weise, mit Ausnahme der Lösung, in welcher wir gewohnt sind auf Mangan und Zink zu prüfen, da sich hier ausserdem auch noch Cadmium vorfinden kann. Um diese Metalle zu trennen und nachzuweisen habe ich eine sehr praktische und zwar folgende Methode angewandt. Die schwach saure oder neutrale Flüssigkeit, welche die drei Metalle enthält, wird mit überschüssigem unterschwefligsaurem Natron zum Kochen erhitzt; es bildet sich dann ein gelbbrauner Niederschlag. Nach der Abkühlung setzt man so lange Salzsäure zu, bis die Chlorentwickelung aufhört. Dabei wird die Menge des Niederschlages geringer und seine Farbe geht in dunkelbraun über. Der aus Manganhyperoxydhydrat bestehende Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen; er gibt die bekannten Manganreactionen sehr schön, z. B. die amethystrothe Borax- oder Phosphorsalzperle, die blaugrüne Schmelze mit Soda, die rothe Lösung durch Kochen mit Bleihyperoxyd und Salpetersäure.

In der vom Manganhyperoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit befinden sich ausser Zink und Cadmium manchmal noch Spuren von Mangan, die Flüssigkeit ist dann schwach violett oder schwach grün gefärbt. Setzt man zu dieser Flüssigkeit Aetzkali oder Aetznatron im Ueberschuss, so wird Cadmiumoxydhydrat ausgefällt, während das anfangs ebenfalls mit niedergeschlagene Zinkoxydhydrat in Lösung geht. Man filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium. Entsteht ein weisser, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag, so ist Zink zugegen. — Der weisse, in Aetzkali unlösliche Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, von einem etwa ungelöst gebliebenen braunen Rückstande (Manganspuren) abfiltrirt und das farblose Filtrat mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und mit wenig Schwefelammonium versetzt. Ein gelber Niederschlag ist Beweis für Cadmium.

In der Flüssigkeit, aus welcher die Metalle der vierten Gruppe wie oben erwähnt durch Schwefelammonium entfernt worden sind, können sich ausser Calcium, Magnesium und den Alkalimetallen noch An-

timon und Zinn vorfinden und zwar dann, wenn dieselben ursprünglich nicht vollständig ausgefällt worden sind, namentlich in dem Fall, wenn die Flüssigkeit zu sauer war. Aus dieser rothgelben und bei Gegenwart von Nickel braunen Flüssigkeit scheiden verdünnte Säuren einen flockigen Niederschlag ab. Ist derselbe von orangerother Farbe, so ist er Schwefelantimon, ist er gelblich, so ist es Zinnsulfid, ist er grau oder schwärzlich, so kann er aus Schwefel und etwas Schwefelnickel bestehen. Bei Abwesenheit der genannten Metalle scheiden verdünnte Säuren nur Schwefel aus. Hat man Antimon und Zinn bereits bei der Prüfung auf Metalle der zweiten Gruppe gefunden, so ist eine weitere Untersuchung des Niederschlags nicht nöthig; anderenfalls behandelt man den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit starker Salzsäure, welche bekanntlich die Schwefelverbindungen des Antimons und Zinns löst. Man filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab, schlägt die beiden Metalle mittelst Zinks aus der Lösung nieder und erkennt sie in bekannter Weise.

Die von dem Schwefel, resp. von dem Niederschlag von Schwefel und Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit befreit man durch Eindampfen vom Säureüberschuss und versetzt sie mit Ammon, Chlorammonium und kohlensaurem Ammon. Bildet sich ein weisser Niederschlag, so kann es nur kohlensaurer Kalk sein. Bestätigung durch Auflösen in Salzsäure und Versetzen mit Ammon und oxalsaurem Ammon, wodurch ein in Essigsäure unlöslicher Niederschlag von oxalsaurem Kalk entstehen muss.

Bringt in einem Theilchen der vom kohlensauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit phosphorsaures Natron einen krystallinischen Niederschlag hervor, so ist Magnesium anwesend. Der Rest der Flüssigkeit wird dann nach dem gewöhnlichen Verfahren von Magnesium befreit und auf die Alkalien geprüft, wenn man sich des unterschwefligsauren Ammons bedient hat. Ist unterschwefligsaures Natron verwandt worden, so muss eine neue Probe der ursprünglichen Flüssigkeit angewandt und in entsprechender Weise zunächst von den Metallen der vorhergehenden Gruppen befreit werden.

Die Prüfung auf Ammoniak wird wie gewöhnlich mit einer besonderen Probe der ursprünglichen Substanz ausgeführt.

Das im Vorstehenden geschilderte Verfahren hat sich für die qualitative Analyse als sehr praktisch erwiesen, es verlangt nur eine gewisse Sicherheit im Unterscheiden des Schwefelniederschlages von dem Nieder-

schlag der Schwefelmetalle, welche durch Uebung leicht zu erlangen ist. Ich bin überzeugt, dass diese Methode in vielen Fällen wirklich von Nutzen sein wird, da sie es ermöglicht die Anwendung des sehr übelriechenden und schädlichen Schwefelwasserstoffes vollständig zu vermeiden.

Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern.

Von

J. Kjeldahl.

Unter den quantitativen Bestimmungen der elementaren Bestandtheile der organischen Körper hat die Stickstoffbestimmung eine besondere und wichtige Bedeutung. Während die Feststellung der Kohlenstoff- und Wasserstoffmenge etc. gewöhnlich nur bei rein wissenschaftlichen Untersuchungen Bedeutung hat — zur Bestimmung der Zusammensetzung neuer Verbindungen u. dergl. — hat die Stickstoffbestimmung ausserdem eine ausserordentliche Wichtigkeit für die Praxis, namentlich als das einzige bis jetzt bekannte einigermaassen sichere Mittel zur Abschätzung der Proteïnmenge in den verschiedenen thierischen oder pflanzlichen Producten, bei deren Werthbestimmung häufig der Proteïngehalt als bester Maassstab dient. Unter den analytischen Arbeiten, die in praktischen Untersuchungs-Laboratorien, in landwirthschaftlichen Versuchsstationen und in physiologischen Instituten ausgeführt werden, sind daher auch Stickstoffbestimmungen unbedingt sehr häufig. In vielen Fällen würden auch regelmässige derartige Analysen werthvolle Hülfsmittel bei verschiedenen Fabrikationen sein, die stickstoffhaltige Rohstoffe verarbeiten. Dass die Stickstoffbestimmungen jedoch nicht häufiger ausgeführt werden, als es der Fall ist, hat naheliegende Gründe. Eine solche Analyse, sowohl nach Dumas als nach Will und Varrentrapp, sogar mit den Verbesserungen und Erleichterungen in der Ausführung, welche die Erfahrungen so vieler Jahre und so viele dabei mitwirkende Kräfte den genannten Methoden gegeben haben, ist stets eine verhältnissmässig langwierige Arbeit. Eine einzige Analyse erfordert die Arbeit mehrerer Stunden, und die stete Aufmerksamkeit, mit welcher der ganze Process verfolgt werden muss, verbietet viele Analysen gleichzeitig in Arbeit zu nehmen. Daraus geht hervor, dass man diese

Analysen unter Umständen, bei welchen vielleicht täglich ganze Reihen von Stickstoffbestimmungen nöthig sind, nicht ohne sehr grosse Arbeitskraft ausführen kann. Dazu kommt noch, dass eine gewöhnliche Elementaranalyse immer ein gewisses Maass der Fertigkeit erfordert und deshalb wohl nur von geübten Chemikern ausgeführt werden kann, und dass sie einen kostbaren, besonderen Apparat (Verbrennungsofen) verlangt. Es wird hierdurch einleuchtend, dass die genannten Bestimmungen nur in den eigentlichen chemischen Laboratorien ausgeführt werden konnten, und dass sie auch innerhalb dieser häufig einen unverhältnissmässigen Theil der Zeit des Chemikers und des Physiologen absorbirt haben.

Unter den Fabrikationszweigen, bei welchen die Stickstoffbestimmung eine besonders wichtige Rolle spielt, steht das Brauwesen in erster Linie. Hier wäre es sehr wünschenswerth, eine einfache, genaue Methode zur Bestimmung der Stickstoffmenge in der Gerste zu haben, weil der Stickstoffgehalt eine so grosse Bedeutung bei der Verwendung als Malz hat; der Stickstoffgehalt der Hefe hat gleichfalls einen grossen Einfluss auf Gährungskraft und übrige Eigenschaften der Hefe, und während der ganzen Fabrikation ist es öfters sehr wichtig, beurtheilen zu können, wie der Stickstoff unter den verschiedenen Producten sich vertheilt. Als Vorsteher der chemischen Abtheilung des »Carlsberg Laboratoriums«, dessen Aufgabe die wissenschaftliche Verfolgung der bei der Bierfabrikation sich vollziehenden Processe ist, war es mir daher von Wichtigkeit, eine Stickstoffbestimmungsmethode ausfindig zu machen, die zugleich leicht ausführbar, schnell und genau ist, so dass man also hoffen dürfte, sie würde Eingang in die Praxis finden. Andererseits würden hierdurch bei wissenschaftlichen Versuchsstationen auf diesem Gebiete viele Fragen bearbeitet werden können, die bis jetzt nicht oder nur ungenügend behandelt worden sind wegen der Schwierigkeit der analytischen Methoden und namentlich wegen der Langsamkeit derselben, welch' letztere gerade bei den hier so häufig leicht zersetzbaren Substanzen sehr hinderlich gewesen ist. Besonders wichtig wurde mir die Sache, als ich mich vor einiger Zeit entschloss, eine specielle Untersuchung über Wanderung und Lösung der Eiweissstoffe während der Malzbereitung und des Maischens vorzunehmen, und dadurch immer der mit den vorhandenen Methoden unausführbaren Aufgabe gegenüber gestellt wurde, in kurzer Zeit bedeutende Reihen von Stickstoffbestimmungen auszuführen. Vorläufig wurde deshalb meine Hauptaufgabe bei

Seite gelegt, damit ich meine Aufmerksamkeit ausschliesslich der gewünschten Methode widmen konnte. Ich bin dabei so glücklich gewesen, die Frage nach einer solchen in sehr befriedigender Weise zu lösen, und kann nun den Chemikern eine Methode vorlegen, mittelst deren man mit genügender Genauigkeit und mit überraschender Schnelligkeit im Stande ist, die Stickstoffmenge in fast allen organischen Körpern zu bestimmen. Die beiden anderen Eigenschaften, die oben als wünschenswerth angeführt wurden, nämlich geringe Anforderungen bezüglich der Fertigkeit des Analytikers und bezüglich des anzuwendenden Apparates, besitzt die neue Methode ebenfalls in hohem Grade, und da die Methode ausserdem noch andere, zum Theil sehr wesentliche Vortheile gewährt, die im Folgenden an den betreffenden Orten näher präcisirt werden sollen, so darf ich wohl die Hoffnung hegen, dass dieselbe einige Verbreitung in der Praxis, besonders für agriculturchemische und physiologische Untersuchungen finden werde.

Die relativ leichten Manipulationen, die gewöhnlich für die auf nassem Wege auszuführenden analytischen Operationen charakteristisch sind, liessen es wünschenswerth erscheinen, diese Art bei der genannten Elementaranalyse anzuwenden, was allerdings dadurch schwieriger wird, dass man auf diese Weise kaum so energisch auf die organischen Substanzen einzuwirken im Stande ist, als es für die vollständige Umbildung der Molecüle in einfache Verbindungen erforderlich ist. Als ein Versuch in dieser Richtung kann die von Prof. Wanklyn 1877 publicirte Methode zur Proteïnbestimmung, namentlich in Getreide und anderen Samen, genannt werden. Der Verfasser sucht für diesen Zweck seine schon früher publicirte und allgemein benutzte Methode zur Bestimmung des organischen Stickstoffs im Trinkwasser anzuwenden. Nach dieser Methode wird bekanntlich die betreffende Wasserprobe nach Abdestillation des fertig gebildeten Ammoniakes alkalisch gemacht; danach wird Kaliumpermanganat zugesetzt und auf's Neue destillirt. Durch diese mittelst Permanganats ausgeführte Oxydation der organischen Substanzen, sollte der in ihnen enthaltene Stickstoff als Ammoniak austreten, und die Ammoniakmenge wird nun im Destillate mittelst Nessler's Reagens colorimetrisch bestimmt. Bei Anwendung der Methode bei der Analyse von Pflanzentheilen sucht der Verfasser die Eiweissstoffe derselben zunächst in Auflösung zu bringen, indem er das gepulverte Object mit sehr verdünnter Kalilösung behandelt. Es wird z. B. 1 *g* Substanz abgewogen, in einer Literflasche mit $^1/_{10}$ normaler

Kalilösung behandelt, wonach bis zur Marke nachgefüllt wird. Von dieser Lösung werden nun 10—20 *cc* für eine Analyse benutzt. Nach Wanklyn's Versuchen sollen die Eiweisskörper auf diese Weise eine Ammoniakmenge geben, die $^1/_{10}$ des Gewichts des Eiweissstoffes beträgt, d. h. also gegen 50 % des Gesammtstickstoffs der Eiweisskörper werden auf diese Weise in Ammoniak umgewandelt. Die Ammoniakbestimmung nach der colorimetrischen Methode, die doch sonst nur als Nothhülfe bei der Schätzung sehr geringer Spuren zu betrachten ist, muss wegen der sehr geringen in Arbeit genommenen Substanzmenge auch hier benutzt werden. Ist z. B. Gerste zu untersuchen, die durchschnittlich 10 % Proteïnkörper enthält, so wird die ganze Ammoniakmenge im Destillat nur etwa $^1/_{10}$—$^1/_5$ *mg* betragen. — Der Verfasser nimmt als Ausgangspunkt die vollständige Lösung und Extrahirung sämmtlicher Proteïnstoffe bei der genannten Behandlung mit kalihaltigem Wasser; diese Voraussetzung ist aber entschieden unrichtig, indem jeder, der mit Pflanzentheilen in dieser Beziehung gearbeitet hat, wissen wird, dass selbst bei längerer Behandlung mit relativ stärkerer Kalilösung immer ein bedeutender Rückstand von stickstoffhaltigen Substanzen ungelöst bleibt.*) Eine ganz gleichmässige Vertheilung der ungelösten Substanz durch Umschütteln möchte auch wohl schwer zu erreichen sein. Die Ammoniakbildung ist, wie gesagt, ganz unvollkommen und der Grad derselben gewiss sehr abhängig von genauer Innehaltung der angegebenen Versuchsbedingungen. Jedenfalls ist die Art der Zersetzung bei den verschiedenen organischen Stoffen sehr verschieden, wie auch aus den eigenen Untersuchungen Wanklyn's**), sowie denjenigen von Hoogewerf und van Dorp***) hervorgeht.

Während nun alle diese Arbeiten darauf hinzielen, die Einwirkung des Permanganats auf organische Verbindungen in alkalischer Lösung zu untersuchen, habe ich die Oxydation in sauren Lösungen vorzunehmen versucht, von der unter diesen Verhältnissen wohl grösseren Disposition zur Ammoniakbildung ausgehend. In einer Versuchsreihe wurde nun auch durch die Oxydation der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung mittelst überschüssigen Permanganats bei Siedhitze, und Destillation nach Uebersättigung mit Natron eine grössere Ausbeute erreicht.

*) Vergl. auch Wagner, Landw. Versuchsstationen **25**, 195.
) Journ. Chem. Soc. **21, 161 (1868).
***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **10**, 1936 u. **11**, 1202.

Aber selbst auf diese Weise war die Umbildung noch ganz unvollkommen, und die Resultate waren in allen Fällen sehr schwankend.

Ganz anders aber wird die Sache, wenn die trocknen Stoffe vorerst einer starken Erwärmung mit concentrirter Schwefelsäure unterworfen werden, indem sie hierdurch alle, fast ohne Ausnahme, in Verbindungen umgewandelt werden, deren Stickstoff bei der nachfolgenden Oxydation vollständig in Ammoniak übergeführt wird. Das Princip der neuen Methode ist deshalb, die betreffende Substanz einige Zeit hindurch mit einer reichlichen Menge concentrirter Schwefelsäure bis auf eine dem Siedepunkte der Säure nahe liegende Temperatur zu erhitzen, und die so erhaltene Lösung dann mit überschüssigem, trocknem, pulverigem Permanganat zu oxydiren. Unter diesen Umständen wird, wie gesagt, der in organischen Verbindungen anwesende Stickstoff vollständig als schwefelsaures Ammoniak abgegeben, das nach beendigter Oxydation und Uebersättigung mit Natron einfach abdestillirt werden kann, um nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt zu werden.

Eine Hauptbedingung für die Anwendung der Procedur ist, dass das schwefelsaure Ammoniak bei der hohen Temperatur, und namentlich bei der nachfolgenden Behandlung mit Kaliumpermanganat, welche unter diesen Umständen von sehr gewaltsamen Phänomenen begleitet ist, keine Zersetzung erleidet. Mehrere Versuche haben nun gezeigt, dass eine solche Zersetzung nicht stattfindet. Als Beispiel mag angeführt sein:

0,0925 *g* schwefelsaures Ammoniak wurden mit 10 *cc* concentrirter Schwefelsäure bei einer dem Siedepunkt naheliegenden Temperatur vier Stunden hindurch erhitzt. Nun wurde Kaliumpermanganat hinzugefügt, und die Ammoniakmenge wurde darauf durch Destillation bestimmt. Dabei wurde so viel Ammoniak gefunden, als in 0,0923 *g* schwefelsaurem Ammoniak enthalten ist, d. h. also eine der eingewogenen gleiche Menge.

Das sehr einfache Verfahren bei der Ausführung der Analysen ist in Kürze wie folgt: Die Substanz wird in einer kleinen, tarirten Kochflasche, derselben, in welcher die weitere Behandlung erfolgen soll, abgewogen. Schon bei festen Stoffen ist dies ein recht bequemer Umstand; wo man aber mit Lösungen arbeiten muss, eine, wie man sieht, grosse Erleichterung. Man erinnere sich nur der verschiedenen Kunstgriffe, deren man sich in solchen Fällen bei der Verbrennungsanalyse

bedienen musste, z. B. des Eindampfens in dünnen Hoffmeister'schen Glasschalen, die nachher mit dem getrockneten Stoffe gepulvert und in die Verbrennungsröhre gebracht wurden, wobei das Wegspringen kleiner Splitter unter dem Pistill nicht immer leicht zu verhindern war, ebenso wie die Zertheilung der Glasfragmente mit der darauf sitzenden Substanz nicht immer genügend fein ausgeführt werden konnte; — oder auch des Eindampfens auf einer erhitzten Quecksilberfläche, die von einer Bürette tropfenweise die betreffende Flüssigkeit empfing; auch diese von Reischauer ausgedachte Methode hatte trotz ihrer Eleganz gewisse Mängel und war etwas unbequem. Hier fallen diese Schwierigkeiten von selbst weg, man hat nur die Flüssigkeit in der Kochflasche abzuwägen oder auch sie hinein zu pipettiren; wenn das Wasser nach einiger Zeit im Trockenschrank verdunstet ist, befindet sich der Extract gerade da, wo man ihn haben soll. Bezüglich der bei einer Analyse am zweckmässigsten zu nehmenden Substanzmenge werde ich weiter unten Mittheilung machen.

Nun wird englische Schwefelsäure in hinlänglichem Ueberschuss zugesetzt. Wie viel ist ganz gewiss innerhalb ziemlich weiter Grenzen gleichgültig, aus mehreren Gründen ist es jedoch zweckmässig immer dieselbe Menge anzuwenden; in meinen Versuchen wurden immer 10 *cc* benutzt. Die Säure halte ich in einer Flasche mit Kautschukstöpsel und durch diesen hindurchgehender 10 *cc* fassender Pipette aufbewahrt; wenn die Pipette nicht benutzt wird, ist sie mittelst eines Kautschukschlauches und Glaspfropfens verschlossen. Im Ganzen muss man die Säure sorgfältig hindern Ammoniak anzuziehen. Die Gefahr ist natürlicher Weise hier bedeutend grösser als bei der Anwendung von Natronkalk, und es ist einleuchtend, dass das Ammoniak sich hier nicht austreiben lässt, wenn einmal angezogen. Diese Verunreinigung kann jedoch leicht verhindert werden, selbst bei mehrmonatlichem Hinstellen der Säure. Der Vorsicht halber habe ich übrigens bei jeder Reihe von Analysen einen Controlversuch ausgeführt. Dabei werden 10 *cc* Schwefelsäure allein, oder mit etwas reinem Zucker versetzt, verwendet, übrigens ganz wie bei den Analysen Permanganat hinzugefügt, mit Natron übersättigt und destillirt. Mitunter findet man keinen Stickstoff beim Controlversuche; oft aber enthält die reine Handelssäure geringe Spuren von Ammoniak, für welche eine Correction in die übrigen Versuchsresultate eingeführt werden muss.

Jetzt wird die Kochflasche auf Drahtnetz über eine kleine Gas-

flamme gestellt. In der Regel wird der Inhalt alsdann schwarz und theerartig werden, bei fortgesetzter Erwärmung tritt darauf eine lebhafte Reaction mit Gasentwickelung ein. während welcher die Substanz völlig gelöst wird. Die hierbei stattfindende starke Entwickelung schwefliger Säure und weisser Dämpfe machen für die ganze Procedur einen guten Abzug nöthig. Weil zu gleicher Zeit auch ein ziemlich starkes Spritzen der Masse sich zeigt, wird die Kochflasche am zweckmässigsten in schräger Stellung gehalten, bis wieder Ruhe eingetreten ist. Die Flasche muss etwa 100 *cc* fassen und mit einigermaassen langem und engem Halse versehen sein. Auch muss sie aus einer gegen die Einwirkung der starken und heissen Säure sehr resistenten Masse bestehen, eine Eigenschaft, die die verschiedenen Glassorten in sehr verschiedenem Maasse besitzen. Bei fortgesetzter Erhitzung waschen die verdichteten Säuredämpfe die Seiten der Kochflasche wieder rein und führen die kohligen Partikeln in die Flüssigkeit zurück.

Wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, scheint die Wirkung der Schwefelsäure beendigt zu sein. Dies ist jedoch nicht der Fall, und dass sie fortwährend eine langsam oxydirende Wirkung ausübt, ist aus den Farbenänderungen, die allmählich eintreten, zu ersehen. Bei längerer Erhitzung wird nämlich die Flüssigkeit zuerst dunkelbraun, danach hellbraun, hellgelb und endlich bei genügend langer Einwirkung ganz ungefärbt und wasserhell. Um dieses zu erreichen, wird bei Anwendung englischer Schwefelsäure gewöhnlich eine sehr lange Erhitzung erforderlich sein, die Zeit kann aber in hohem Maasse verkürzt werden, wenn etwas rauchende Schwefelsäure mit der englischen gemischt wird, um den über das Hydratwasser gehenden Wassergehalt dieser zu compensiren, und namentlich bei Hinzufügung einer kleinen Menge Phosphorsäure-Anhydrid. Benutzt man ein solches Gemisch von Schwefelsäurehydrat mit Phosphorsäure-Anhydrid, so wird in der Regel eine Erhitzung durch etwa zwei Stunden genügen, um eine klare, hellbraune Lösung zu erhalten. Es hat sich nun aber gezeigt, dass es gewöhnlich nicht nöthig ist, die Erwärmung so weit zu treiben; wenigstens bei den Eiweissstoffen und deren Derivaten, welche die Bestimmungen meistens betreffen, wird man eine eben so vollständige Ammoniakbildung bei Oxydation des 1—2 Stunden erhitzten, noch schwarzen Gemisches haben, als wenn die Oxydation in der fast farblosen, durch mehrstündiges Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat und Phosphorsäure-Anhydrid erhaltenen Flüssigkeit vorgenommen wird. Dagegen finden sich, wie weiter unten

erwähnt werden soll, andere Stoffe, in welchen der Stickstoff sehr hartnäckig festgehalten wird, und wenn man deshalb solche anzutreffen erwarten kann, wird es am richtigsten sein, die Arbeitsweise mit Phosphorsäure-Anhydrid zu wählen, bei welcher die eintretende Erbleichung immer ein sicheres Kriterium der beendigten Wirkung der Säure ist.

Die Erhitzung wird, wie gesagt, so geleitet, dass die Temperatur nahe dem Siedpunkte der Schwefelsäure liegt, was durch ab und zu eintretende kleine Stösse in der Flüssigkeit leicht zu erkennen ist. Die Regulirung und Erhaltung dieser Temperatur lässt sich ganz ohne Mühe bewerkstelligen, und die Analysen bedürfen während dieser Erhitzung gar keiner Aufsicht. Es braucht die Regulirung im Ganzen nicht genau zu sein, wichtig ist blos, dass die Temperatur hoch ist, indem die Ammoniakbildung in hohem Grade unvollkommen wird, wenn nur auf 100^0—150^0 erwärmt wurde.

Alle organischen Stoffe der verschiedensten Herkunft werden durch die Erhitzung mit der Säure gelöst; aus diesem Grunde braucht man die vorliegende Substanz nicht weiter zu zerkleinern, als dies nöthig ist, um genaue Durchschnittsproben zu erhalten. Auch dieser Umstand scheint mir ein nicht zu unterschätzender Vortheil der neuen Methode zu sein. Ritthausen hat mehrfach die Wichtigkeit der ausserordentlich feinen Zertheilung der Eiweisskörper bei der Verbrennungsanalyse betont. Ich selbst habe öfters Gelegenheit gehabt, die Beobachtung zu machen, dass eine solche starke Pulverisirung bei der Stickstoffbestimmung in verschiedenen Pflanzentheilen nöthig sei, und habe mehrmals gesehen, dass bei noch feinerer Zertheilung auch eine kleine Mehrausbeute an Ammoniak erhalten werden konnte. Weil die sehr starke Pulverisirung grösserer Mengen solcher Substanzen wegen Gefahr für Desaggregation nicht statthaft ist, habe ich deshalb gewöhnlich bei den Verbrennungen die Pulverisirung der schon abgewogenen Substanz durch Reiben derselben in einem sehr geräumigen Porzellanmörser mit Pulver aus schwer schmelzbarem Glas oder Quarzpulver bewerkstelligt, bis alles, sogar Theilchen der Schale in ein staubfeines Pulver übergeführt worden war, gewiss eine sehr schwierige und anstrengende Arbeit, die nun aber selbstverständlich bei der hier erwähnten Methode, bei welcher die Zertheilung durch die Schwefelsäure in radicalster Weise ausgeführt wird, und zwar viel besser als bei der sorgfältigsten Pulverisirung, ganz überflüssig geworden ist.

Durch die Behandlung mit Schwefelsäure wird gewöhnlich schon

der grössere Theil der Ammoniakbildung bewirkt. Mehrere Stoffe geben schon dadurch so gut wie die ganze Stickstoffmenge als Ammoniak ab, es ist dies z. B. der Fall bei Harnsäure, Asparagin, den leicht zersetzbaren Gluten-Proteïnstoffen u. a. m. Bei anderen Eiweissstoffen und bei den meisten Verbindungen, welche der Reihe der fetten Körper angehören, wird wenigstens der überwiegende Theil des Stickstoffs, etwa 90 95 %, durch die blosse Erhitzung mit der Säure an diese abgetreten. In den aromatischen Verbindungen wird der Stickstoff dagegen hartnäckiger in organischer Form festgehalten. Schon da, wo der Stickstoff noch als Amid vorkommt, z. B. in Anilinsalzen, ist dies der Fall, jedoch in noch höherem Grade in solchen Verbindungen, wo der Stickstoff als nicht amidartig gebunden vorausgesetzt werden muss. Bei mehreren Alkaloiden z. B., wo der Stickstoff wahrscheinlich als Glied des eigentlichen Benzolkerns vorhanden ist, wird die Ammoniakbildung in diesem Stadium auffällig unvollkommen. Wurden gleiche Mengen von gewöhnlichem Albumin, Morphium und Chinin zu gleicher Zeit mit gleichen Schwefelsäuremengen erhitzt, so konnte ich bei der nachfolgenden Destillation 92 % des Gesammtstickstoffs des Albumins, dagegen nur 40 % des Morphiumstickstoffes und sogar nur 25 % des Chininstickstoffs im Destillate nachweisen. Bei derselben Behandlung war bei Caffeïn die Ammoniakbildung wieder ziemlich vollständig.

Nach hinlänglicher Erwärmung mit Schwefelsäure, wozu gewöhnlich etwa zwei Stunden erforderlich sind, wird nun die Oxydation vorgenommen. Diese wird, wie gesagt, mittelst Permanganats, welches hier durch kein anderes Oxydationsmittel ersetzt werden kann, ausgeführt. Verschiedene solche Mittel, die versucht wurden, z. B. zweifach chromsaures Kali, waren stets von viel geringerer Wirkung als das Kaliumpermanganat, indem die Ammoniakbildung immer sehr unvollkommen blieb. Das Permanganat wird als trockenes, ziemlich feines Pulver, und wegen der gewaltsamen Reaction nur in ganz kleinen Portionen, die, weil die Reaction momentan geschieht, doch sehr schnell nach einander folgen können, zugesetzt; am besten in Form eines feinen, continuirlichen Staubregens. Man kann dies auf verschiedene Weise erreichen. Als praktisch und einfach kann dazu eine weite Glasröhre, unten mit einem engeren Ansatze versehen (z. B. das obere, abgesprengte Ende einer Kühlröhre), empfohlen werden. Im Bauche unten wird ein kleines, genügend feines Drahtnetz angebracht, und auf dieses das Pulver gelegt. Hält man diesen Apparat über die Mündung der Koch-

flasche und klopft sanft, so fällt das Permanganat in der gewünschten Weise in die Flüssigkeit. Die Oxydation wird in der ganz heissen Flüssigkeit ausgeführt, die Lampe wird jedoch während des Zusetzens entfernt; die ganze Operation geschieht in einem Bruchtheile einer Minute. Die Reaction ist, wie öfters gesagt, sehr heftig, von Entwickelung grünlicher Dämpfe und starkem Verpuffen begleitet; häufig sieht man kleine Flammen in der Flasche hervorblitzen. Die naheliegende Furcht, dass hierdurch Verlust stattfinden könnte, erwies sich jedoch durch die bei vielen hundert Versuchen gesammelten Erfahrungen als grundlos. Es hat sich gezeigt, dass bei der Oxydation, selbst wenn diese sehr schnell ausgeführt wird, niemals ein Ammoniakverlust stattfindet.

Das Permanganat muss, wie gesagt, im Ueberschuss hinzugefügt werden, die die ganze Operation begleitenden Farbenänderungen werden hierbei als sichere Zeichen benutzt. Die anfangs gewöhnlich dunkle Flüssigkeit wird bei der Oxydation schnell heller, darauf farblos und nun bei weiterer Hinzufügung des Permanganats schön dunkelgrün, oder, wenn Phosphorsäure-Anhydrid gebraucht war, blaugrün, durch Bildung von Manganoxydsalz. Bei Eintritt der grünen Farbe ist die Oxydation beendigt; gewöhnlich habe ich danach die Kochflasche noch 5—10 Minuten über sehr schwacher Flamme stehen lassen, ohne jedoch dieser Procedur weitere Bedeutung zuzuschreiben. Dagegen darf man die grüne Flüssigkeit durchaus nicht stark erwärmen, wodurch unter starker Sauerstoffentwickelung eine Reduction des Manganoxydsalzes eintritt; hierdurch wird die Flüssigkeit wieder hell, und, wie ich öfters zu beobachten Gelegenheit hatte, ist damit ein deutlicher Ammoniakverlust verbunden.

Die Flüssigkeit wird jetzt nach hinlänglicher Abkühlung mit Wasser verdünnt, die grüne Farbe verschwindet sogleich, um einer braunen Platz zu machen. Nach neuer Abkühlung bringt man den Inhalt in den Destillirkolben, eine geräumige, etwa $^3/_4$ Liter fassende Kochflasche. Dieselbe ist mittelst eines Kautschukstöpsels mit einem schräg aufwärts gerichteten Ansatze verbunden, hierdurch werden Tröpfchen und dergl. zurückgehalten; der Ansatz steht wieder mit einer spiraligen Kühlröhre in Verbindung, an deren unterem Ende der die titrirte Säure enthaltende Absorptionsapparat befestigt ist. Anfangs wurde der gewöhnliche, mit 3 Kugeln versehene Absorptionsapparat benutzt, später ist derselbe aber durch eine kleine, etwa $^1/_4$ Liter fassende Erlenmeyer'sche

Kochflasche mit zweimal durchbohrtem Kautschukstopfen ersetzt worden. Durch die eine Oeffnung des Stopfens geht der untere, gerade Theil der Kühlröhre bis gegen die Mitte der Flasche hin, ohne jedoch in die Säure einzutauchen, während durch die zweite Oeffnung eine einmal gebogene Röhre direct in die Luft hinaus führt. Zahlreiche Versuche mit reinen Ammoniaksalzen haben gezeigt, dass die Absorption hierdurch ebenso vollkommen ist als bei Anwendung der Kugelröhre; ja, durch Benutzung der Kühlröhre wird schon eine so völlige Verdichtung des Ammoniaks erreicht, dass man die Säure sogar erst nach der Destillation in die Vorlage einführen kann, ohne eine merklich kleinere Ausbeute zu erhalten. Die erwähnte Aufstellung ist sehr bequem, weil dadurch die Titrirung direct in der Vorlage ausgeführt werden kann, und alles Umgiessen und Nachspülen gespart wird.

Die benutzte Natronlösung muss, um nicht Zeit bei der Destillation einer grösseren Flüssigkeitsmenge zu verlieren, stark sein, etwa von 1,3 spec. Gew. Die Reinheit derselben ist übrigens gleichgültig, wenn die Lauge nur gut ausgekocht ist.

Werden immer die gleichen Mengen concentrirter Schwefelsäure und Natronlauge benutzt, so wird man immer dieselben Volumina gebrauchen müssen; bei den hier genannten Verhältnissen (10 *cc* conc. Säure, Lauge von 1,3 spec. Gew.) 40 *cc* Natronlösung, die in einem Maassglase bereit gehalten, schnell in die Flüssigkeit gegossen werden, indem der Stöpsel sogleich danach in den Destillirkolben gesetzt wird. Es hat sich hier durch viele Versuche mit reinen Ammoniaksalzen gezeigt, dass man durch diese nur einen Moment dauernde Operation keinen Verlust erleidet, und dass deshalb besondere Vorrichtungen für den Zusatz der Lauge überflüssig sind.

Der Inhalt des Destillirkolbens repräsentirt eine sehr concentrirte Lösung von schweselsaurem Natron mit überschüssigem Natron und ausgeschiedenen hydratischen Oxyden, weshalb beim Kochen äusserst gewaltsame Stösse eintreten, welche die Destillation geradezu unmöglich machen würden. Platinspäne nützen hier nicht viel, weil die dem Platin adhärirende Luft schnell ausgekocht ist, wonach das Stossen auf's Neue eintritt. Dagegen kann man dieser Schwierigkeit leicht und völlig vorbeugen, wenn man (vor dem Zugiessen des Alkalis) einige kleine Zinkspäne in die Flüssigkeit bringt. In der alkalischen Flüssigkeit erfolgt hierdurch eine geringe Wasserstoffentwickelung, infolge deren die Dampfbildung selbst bei forcirtem Kochen ganz leicht und ruhig stattfindet.

Erst gegen den Schluss des Kochens beginnt das Stossen wieder, wahrscheinlich wenn die Lösung so concentrirt geworden ist, dass das Salz sich in der Wärme ausscheidet. Nun wird aber auch alles Ammoniak längst in die Vorlage hinüber getrieben sein. Dass durch die Anwesenheit des Zinks kein Verlust an Ammoniak bedingt wird, habe ich öfters durch Versuche mit Ammoniaksalzen constatirt.

Die Ammoniakbestimmung kann natürlicher Weise nach beliebiger Methode vorgenommen werden. Es hat sich gezeigt, dass die Platinmethode Resultate gibt, welche mit denjenigen der Titrirung übereinstimmen, wodurch angezeigt wird, dass hier Ammoniak, ohne Vorhandensein etwaiger Amine, gebildet ist. Ein Vortheil der neuen Methode macht sich hier wieder geltend, wenn die Titrirung benutzt werden soll, indem wir mit einer reinen, klaren und völlig ungefärbten Ammoniaklösung zu arbeiten haben, während die durch die Verbrennung erhaltene Flüssigkeit oft unklar und von verschiedenen anderen Producten gefärbt war, wodurch die directe Titrirung häufig sehr behindert werden konnte.

Obwohl die verschiedenen Ammoniakbestimmungs-Methoden gut übereinstimmende Resultate geben, möchte ich doch hier eine von mir fast immer benutzte Methode empfehlen. Die Methode ist schon alt, scheint aber halb in Vergessenheit gerathen, und zwar mit Unrecht, weil sie gewiss in Bezug auf Genauigkeit und leichte Ausführbarkeit bedeutendes leistet. Sie beruht auf der bekannten Reaction, dass ein Gemisch von jodsaurem Kali mit Jodkalium durch Zusatz einer Säure eine der Säuremenge äquivalente Jodmenge ausscheidet, die mittelst unterschwefligsauren Natrons titrirt werden kann. Diese Titrirung, mit dünnem Stärkekleister als Indicator, wird an Schärfe wohl kaum von anderen Titrirungen erreicht, man wird deshalb auch die Säure mit ungewöhnlicher Genauigkeit bestimmen können und dadurch wieder, was in vorliegendem Falle gewöhnlich sehr wünschenswerth ist, sehr verdünnte Normalflüssigkeiten anwenden können, wodurch man in den Stand gesetzt ist, sehr wenig Substanz für eine Analyse zu benutzen, ohne die Genauigkeit der Bestimmung zu beeinträchtigen. Bei Anwendung von 10 *cc* concentrirter Schwefelsäure wird nämlich 1 *g* Substanz schwierig ohne Verlust gelöst, und es wäre doch bei der Analyse stickstoffärmerer Stoffe, z. B. Getreide, häufig erwünscht, 1 *g* oder mehr in Arbeit zu nehmen, um eine passende Anzahl Cubikcentimeter Säure durch das gebildete Ammoniak zu neutralisiren. Nun wäre es unbequem die Menge der concentrirten

Säure zu vergrössern, besser die Menge des zu analysirenden Körpers zu verringern. Bei der Schärfe der Jodreaction wird man selbst mit $^1/_{20}$ normaler Lösung von unterschwefligsaurem Natron kaum über einen Tropfen mehr oder weniger im Zweifel sein. Bei der Anwendung einer solchen Lösung aber wird stets eine relativ geringe Substanzmenge, gewöhnlich viel weniger als 1 *g*, für die Analyse ausreichen. Ich habe immer 30 *cc* Schwefelsäure vorgelegt; der Titer derselben, übrigens gleichgültig, wenn nur genau mittelst Hyposulfits bestimmt, wird am besten ungefähr $^1/_{20}$ normal gemacht. Die für eine Analyse zu verwendende Substanzmenge richtet sich nach dem Stickstoffgehalte, der gewöhnlich innerhalb gewisser Grenzen voraus bekannt ist, und zwar so, dass das Product aus Stickstoffprocent und Substanzmenge (in Grammen) zwischen 1 und 2 liegt. Die erzeugte Ammoniakmenge wird in Folge dessen zwischen 13 *cc* und 28 *cc* der vorgelegten Säure neutralisiren, und weil die Säure sich in genannter Weise mit einer Schärfe von $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ *cc* titriren lässt, wird die Genauigkeit der Bestimmung völlig genügen.

Bei der Untersuchung von Getreide mit durchschnittlich 1.5 % Stickstoff wird etwa 0,7 *g*, bei mehr concentrirten Futterstoffen mit circa 5 % Stickstoff etwa $^1/_4$ *g* für die Analyse passend sein. Bei sehr stickstoffreichen Substanzen, z. B. reinen Eiweissstoffen oder dergl., wird man auf diese Weise allerdings sehr wenig abzuwägen haben: man könnte freilich mehr Säure vorlegen oder stärkere Normalflüssigkeiten benutzen; weil es jedoch bequemer ist, immer dieselben Lösungen zu benutzen, wird man am besten das vierfache der bezeichneten Substanzmenge abwägen, nachher die oxydirte Flüssigkeit auf 100 *cc* verdünnen und hiervon für die Destillation 25 *cc* anwenden.

Die Titrirung wird nun in folgender Weise vorbereitet: Einige Krystalle des so leicht löslichen Jodkaliums werden zunächst in die betreffende Flüssigkeit geworfen, darauf der Stärkekleister in nicht zu geringer Menge zugefügt (dass das günstige Resultat in hohem Grade von gutem Stärkekleister abhängig ist, sei hier in Erinnerung gebracht) und schliesslich einige Tropfen einer etwa 4 procentigen Lösung von jodsaurem Kali.

Ein wesentlicher Vortheil dieser Titrirung liegt darin, dass sie bei Lampenlicht eben so scharf ist als am Tage, der einzige Mangel der Methode ist die geringe Haltbarkeit der stark verdünnten Hyposulfitlösung, weshalb die Stärke derselben vor jeder Versuchsreihe durch nor-

male Jod- oder Säurelösungen festgestellt werden muss. Wenn man übrigens den Titer seines festen unterschwefligsauren Natrons weiss, ist die Herstellung einer frischen Lösung sehr leicht.

Als Beispiel mag folgendes angeführt werden:

Die Hyposulfitlösung wie die vorgelegte Schwefelsäure wären $^1/_{20}$ normal, 30 *cc* Schwefelsäure = 30 *cc* Hyposulfitlösung.

Als Controlversuch wird genommen 0,5 *g* reiner Zucker, 10 *cc* concentrirte Schwefelsäure. Nach der Destillation nehmen die 30 *cc* vorgelegter Schwefelsäure nur 29,8 *cc* Hyposulfitlösung, welche Zahl also statt 30 in den Analysen zu benutzen ist.

0,645 *g* Gerste wurden in ähnlicher Weise behandelt. Zurücktitrirt mit 14,5 *cc* Hyposulfitlösung. 29,8—14,5 = 15,3. $\frac{15,3 . 7}{64,5} = 1,66\%$ N.

Die Berechnung der Analysen ist sehr einfach; es wird die Anzahl der der neutralisirten Säure entsprechenden Cubikcentimeter $^1/_{20}$ normaler Hyposulfitlösung mit 7 (dem halben Aequivalent des Stickstoffs) multiplicirt. Die so erhaltene Zahl gibt, mit der angewandten Substanz (in Centigrammen ausgedrückt) dividirt, den Procentgehalt an Stickstoff. Man könnte auch eine $^7/_{200}$ normale Hyposulfitlösung anwenden; die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter würde, wie oben mit der angewandten Substanz dividirt, den Procentgehalt angeben.

Den Beweis für die Richtigkeit meiner neuen Methode habe ich theils durch die Analyse reiner Stoffe mit bekanntem Stickstoffgehalte, theils durch die Bestimmung des Stickstoffs in einer grossen Zahl verschiedener Stoffe thierischen oder vegetabilischen Ursprungs, bei welchen letzteren Controlanalysen nach der Methode von Will und Varrentrapp ausgeführt wurden, zu erbringen gesucht. Eine kleinere Auswahl des auf diese Weise erworbenen Materials wird jedoch hier genügen.

	Nach der neuen Methode gefunden:		Berechnet:	
Triäthylamin	10,16 %	Stickstoff	10,18 %	Stickstoff
Asparagin	18,7 «	«	18,67 «	«
Harnsäure	33,1 «	«	33,3 «	«
Harnstoff	46,6 «	«	46,7 «	«
Salzsaures Anilin	10,65 «	«	10,82 «	«
Indigotin	10,60 «	«	10,68 «	«
Hippursäure	7,75 «	«	7,82 «	«
Salzsaures Morphium	4,21 «	«	4,36 «	«
« Chinin	7,47 «	«	7,77 «	«
Caffeïn	28,6 «	«	28,86 «	«

	Nach der neuen Methode gefunden:	Nach Will u. Varrentrapp gefunden:
Caseïn	15,6 % Stickstoff	15,6 % Stickstoff
Eier-Albumin	15,3 « «	15,6 « «
Conglutin aus Mandeln (aschehaltig) . .	17,5 « «	17,6 « «
Amygdalin	3,01 « «	3,03 « «
Weisse Bohnen	3,20 « «	3,21 « «
Squarehead-Weizen . . .	1,94 « «	1,96 « «
Roggen	1,46 « «	1,47 « «
Gerste	1,33 « «	1,33 « «
«	1,72 « «	1,71 « «
«	1,53 « «	1,55 « «
Würzeextract	0,81 « «	0,83 « «
Bierextract	1,10 « «	1,12 « «
Getrocknete Hefe . . .	10,4 « «	10,6 « «
Ochsenfleisch	12,49 « «	12,43 « «
Witte's Pepton . . .	13,2 « «	13,2 « «

Die Uebereinstimmung ist, wie man sehen wird, sehr befriedigend, nur bei einzelnen Alkaloiden wird die volle Ausbeute nicht erreicht, so namentlich nicht beim Chinin, welches schon früher als den Stickstoff sehr festhaltend genannt wurde. Hiermit im Zusammenhange muss ich bemerken, dass ich bei der Analyse der Alkaloide mittelst der Natronkalk-Methode immer gute Resultate bekommen habe, und dass die sehr abweichenden Resultate, die man in dieser Frage erhalten hat*), jedenfalls theilweise der unvollständigen Ammoniakbildung zuzuschreiben sind, die gerade hier so leicht eintritt, wenn man, nach den gewöhnlichen Vorschriften, durch leichtes Klopfen längs der ganzen Verbrennungsröhre einen Canal erzeugt. Wenigstens habe ich bei der Analyse z. B. des salzsauren Chinins kaum die Hälfte der theoretischen Ausbeute bekommen, wenn ein Canal hervorgebracht worden war, während die Analyse in ganz analoger Weise vorgenommen, blos ohne Canalbildung in der Röhre, ein völlig richtiges Resultat gab. Die Gefahr eines Verlustes durch Bildung stickstoffhaltiger Dämpfe, die nicht von der Säure zurückgehalten werden, ist hier entschieden viel grösser als die Gefahr für Verlust durch Dissociation des Ammoniaks, welche so häufig später her-

*) Vergl. diese Zeitschrift 4, 322 und 5, 197.

vorgehoben worden ist *). Deshalb habe ich höherer Sicherheit wegen gewöhnlich etwas reinen Zucker mit dem im vorderen Ende der Röhre liegenden Natronkalke gemischt. Indem der Natronkalk für sich allein in der Hitze zusammenfällt, und ein geräumiger Weg sich zwischen Kalk und Wand der Röhre bildet, wird durch den Zucker, nach Verbrennung desselben eine poröse, die Röhre dicht erfüllende Masse erzeugt, durch welche alle bei der Verbrennung der Substanz entwickelten Gase zu passiren gezwungen werden. Dass die Frage besonders bei den Alkaloiden entstanden ist, hat unzweifelhaft den Grund in der festen Bindung des Stickstoffs, welche sich sowohl bei der Verbrennung als bei der Zersetzung mittelst Schwefelsäure geltend macht. Bei den Eiweissstoffen und dergl., wo die Bindung lockerer ist und die Ammoniakbildung wahrscheinlich mehr direct geschieht, hat man infolge dessen, selbst bei offenem Wege in der Verbrennungsröhre, richtige Resultate erreichen können.

Wenn ich gesagt habe, dass die neue Methode für alle organischen Substanzen brauchbar wäre, jedoch mit gewissem Vorbehalt bezüglich einiger Alkaloide, so müssen selbstverständlich solche Stoffe als Ausnahme betrachtet werden, in denen der Stickstoff in Form flüchtiger Säuren vorhanden ist, also im Ganzen Cyanverbindungen und Oxyde des Stickstoffs. Bezüglich letzterer, besonders der salpetersauren Salze, ist jedoch eine eigenthümliche Beobachtung zu erwähnen. Während zu erwarten wäre, dass die Salpetersäure durch die mehrere Stunden dauernde Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure in reichlichem Ueberschuss sich verflüchtigen würde, hat es sich gezeigt, dass sogar der grössere Theil der Salpetersäure bei Anwesenheit des organischen Stoffs zu Ammoniak reducirt wird. So wurden in salpetersaurem Strychnin, das 10,6 % Gesammtstickstoff enthält, von welchem die 7,05 % dem Alkaloide gehören, nach der neuen Methode 10,1 % gefunden, statt, wie erwartet, etwas weniger als 7 %. Ebenso wurden bei der Behandlung eines Gemisches, aus Salpeter und 3—4 mal so viel reinem Zucker bestehend, mit concentrirter Schwefelsäure 60—80 % des Stickstoffs des Salpeters in Ammoniak verwandelt. Es ist im Ganzen nicht leicht, die Salpetersäure aus einer Mischung mit organischen Stoffen ohne Ammoniakbildung auszutreiben. Sogar beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure ist dies, wenn die Flüssigkeit gegen den Schluss der Operation eine grössere

*) Confr. auch Mulder, diese Zeitschrift 1, 98.

Concentration bekommt, immer der Fall. Ich habe auch das bekannte Princip der Salpetersäurebestimmung hier anzuwenden versucht, indem unter Kochen des in Wasser vertheilten Stoffs ein Gemisch aus Eisenchlorür mit Salzsäure hinzugesetzt wurde; selbst in dieser Weise wird jedoch bei Anwesenheit relativ grösserer Mengen organischen Stoffs leicht Ammoniakbildung in geringem Maasse eintreten.

Unter den Vortheilen, welche die neue Methode gewährt, ist der augenfälligste unläugbar die ausserordentliche Zeitersparniss. Ich habe so im Laufe eines Tages ganz ohne Hülfe 14 Stickstoffbestimmungen ausgeführt, und es würde kaum schwer sein, durch Herbeischaffung vieler Gaslampen und mehrerer Destillirapparate (3), die Zahl bis zu 20 zu erhöhen. Die erforderlichen Manipulationen sind so überaus einfach, dass man im Laufe weniger Tage im Stande sein wird einen sonst nicht in chemischen Operationen geübten Mann so weit einzuüben, dass er die Analysen selbstständig ausführen könnte. Die Methode verlangt nur wenig Apparate, einige kleinere Kochflaschen und einen gewöhnlichen Destillirapparat, und ist in der Ausführung sehr viel wohlfeiler als die gewöhnliche Methode, indem die Verbrennungsröhren und der weitaus grösste Theil des Gasconsums erspart werden.

Diese günstigen Umstände in Verbindung mit den verschiedenen anderen Vortheilen, die in der vorhergehenden Auseinandersetzung erwähnt wurden, und die Leichtigkeit, womit man in Parallelversuchen übereinstimmende Resultate bekommt, dürfte wohl meine Hoffnung berechtigen, dass die angegebene neue Methode wenigstens von den Chemikern, die häufig Stickstoffbestimmungen in organischen Stoffen vorzunehmen haben, probirt werden möchte.

Obige Mittheilung wurde zuerst im chemischen Verein zu Kopenhagen am 7. März d. J. als Vortrag publicirt. Gleichzeitig mit der hier vorliegenden Veröffentlichung wird die ausführliche Abhandlung in dänischer Sprache im 5. Heft der »Meddelelser fra Carlsberg Laboratorium« erscheinen.

Carlsberg Laboratorium bei Kopenhagen, März 1883.

Volumetrische Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.

Von

Prof. Dr. **Leo Liebermann.**

Zur raschen Bestimmung des Milchfettes, besonders für die Zwecke der Marktcontrole, habe ich eine Methode ausgearbeitet, die keiner eigenen Apparate bedarf, überall, auch ausserhalb eines Laboratoriums, leicht auszuführen ist und, wie die unten angeführten Beleganalysen zeigen, an Genauigkeit den gewichtsanalytischen Methoden nicht nachsteht.

Erfordernisse: 1. Ein etwa 26 *cm* hoher, gut verschliessbarer Glascylinder mit einem Durchmesser von 3—$3^1/_2$ *cm*.

2. Eine gewöhnliche, genau in Cubikcentimeter getheilte Quetschhahnbürette von circa 40 *cc* Inhalt. (Man kann jedoch auch kleinere verwenden.)

3. Eine kleine, dünne, 2 *cc* fassende Messpipette, genau und zwar so getheilt, dass $^1/_{100}$ cc noch deutlich abgelesen oder geschätzt werden kann.

4. Ein etwa 50 *cc* fassendes Glaskölbchen mit flachem Boden. Der Hals, respective die Mündung des Kölbchens soll einen lichten Durchmesser von 1 *cm* haben. Die Mündung soll genau und gerade abgeschliffen sein.

5. Kalilauge von 1,2 spec. Gew.

6. Durch Destillation gereinigter, wasserhaltiger Aether, der so bereitet wird, dass man den Aether mit etwas Wasser schüttelt, dann absitzen lässt und hierauf den klaren Aether abhebt.

7. Zwei Pipetten zu 50 *cc*, eine zu 20 *cc* und eine zu 5 *cc*.

8. Ein Thermometer nach Celsius.

Ausführung. Man bringt 50 *cc* der gut durchgeschüttelten Milch in den oben beschriebenen Cylinder (1), fügt 5 *cc* der Kalilauge und 50 *cc* Aether zu, verschliesst sofort mit einem eingeschliffenen Glas- oder gut passenden Korkstöpsel, schüttelt 1—2 Minuten tüchtig durch, bis die Milch eine gelbliche, homogene Flüssigkeit geworden und die weissen Krümel alle verschwunden sind, legt den Cylinder dann etwas schief und lässt absitzen, was in 10—15 Minuten in einer für die Analyse hinreichenden Weise geschieht.

Mittlerweile oder noch vor Beginn des Versuchs, wird das unter 4 erwähnte Kölbchen auf folgende Weise geeicht:

Die Bürette (2) wird bis zum Nullpunkt mit destillirtem Wasser von Zimmertemperatur gefüllt. Aus der Bürette lässt man das Wasser in das vorher genau getrocknete Kölbchen (4) fliessen, füllt es jedoch nicht an, sondern lässt noch 1—$1^1/_2$ *cc* leer. Der Meniscus des in der Bürette zurückgebliebenen Wassers muss genau auf einen Theilstrich einschneiden, man muss daher bis zum Ablesen mindestens 5 Minuten warten, bis das Wasser von der Bürettenwand ab- und zusammengeflossen ist. Hierauf notirt man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter. Ist dies geschehen, so wird die kleine Messpipette (3) bis zum Nullpunkt mit demselben Wasser gefüllt. Nach Entfernung eines, etwa an der Spitze der Pipette haftenden überflüssigen Tropfens, lässt man nun aus dieser, vorsichtig und tropfenweise in das schon früher mit Wasser versehene Kölbchen Flüssigkeit tröpfeln und zwar so lange, bis die Oberfläche des an der Mündung des Kölbchens zu Tage tretenden Wassers aus der **concaven** Form in die **convexe** übergeht, was durch einen einzigen Tropfen bewerkstelligt wird und sogar von weniger Geübten äusserst scharf zu beobachten ist. Die bis zu diesem Punkt aus der Messpipette abgeflossene Anzahl Cubikcentimeter Wasser wird notirt und dann derjenigen zugezählt, welche man früher beim Abfliessen aus der Bürette erhalten hat. Die Summe gibt den Rauminhalt des Kölbchens in Cubikcentimetern in einer für unsere Zwecke hinlänglichen Genauigkeit.

Ist das Kölbchen auf diese Weise geeicht worden, so kann nun zur eigentlichen Fettbestimmung geschritten werden. Zu diesem Zweck entnimmt man der Aetherlösung, welche sich im Cylinder abgeschieden hat, mit einer Pipette 20 *cc* und bringt diese in das vorher mit Alkohol und 2—3 mal mit Aether gewaschene Kölbchen von bekanntem Rauminhalt. Den Aether lässt man auf dem Wasserbade bei 40—50° C. verdunsten, trocknet dann 15 Minuten lang bei 100—105° oder erwärmt über einer sehr kleinen Flamme bis zur beginnenden Gelbfärbung und senkt dann das Kölbchen in Wasser von Zimmertemperatur, wo dann das Fett erstarrt und eine fest an dem Boden des Kölbchens haftende Schicht bildet.

Man hat darauf zu achten, dass das erstarrte Fett keine Luftblasen einschliesse. Es pflegt dies zwar nicht zu geschehen, wenn man es vermieden hat, das noch flüssige Fett zu schütteln, doch kann man sich, für den Fall dass noch Luftblasen zu bemerken wären, leicht in

der Weise helfen, dass man die Butter bis zum Verschwinden aller Gasblasen abermals über einer kleinen Flamme erhitzt. Ein solches mässiges Erhitzen beeinflusst die spätere Bestimmung durchaus nicht, selbst dann nicht, wenn sich der Geruch nach zersetzter Butter bemerkbar zu machen beginnt. Es haben dies eigene Versuche dargethan. In das die erstarrte Butter enthaltende Kölbchen lässt man nun wieder, zuerst aus der Bürette, dann aus der Messpipette, gemessene Mengen destillirten Wassers von Zimmertemperatur fliessen und zwar auf dieselbe Weise und unter den nämlichen, ganz unerlässlichen Cautelen, wie das früher bei der Bestimmung des Rauminhalts des Kölbchens angegeben wurde. Es ist von grösster Wichtigkeit, dass alle Messungen mit möglichster Genauigkeit ausgeführt werden, da ein Tropfen zu viel oder zu wenig das Resultat beeinflusst. Bei einiger Aufmerksamkeit jedoch ist dem leicht zu genügen.

Ich will noch bemerken, dass es Nichts zu bedeuten hat, wenn sich winzige Partikelchen der erstarrten Butter ablösen und in der Flüssigkeit schwimmen.

Die Anzahl der ganzen, zehntel und hundertstel Cubikcentimeter Wasser, welche man zur Anfüllung des die erstarrte Butter enthaltenden Kölbchens (bis zum Uebergang der an der Mündung des Kölbchens zu Tage tretenden Wasseroberfläche aus der concaven in die convexe Form) verbraucht hat, wird von der früher erhaltenen, den Rauminhalt des Kölbchens angebenden, abgezogen. Die Differenz drückt die Menge Fettes in Cubikcentimetern aus, welche in 20 *cc* Aether, respective Milch enthalten war. Diese Zahl mit 5 multiplicirt gibt die Volumprocente an Fett bei der Temperatur des zum Versuche verwendeten Wassers.

Zur Umrechnung dieser Volumprocente in Gewichtsprocente dient die unten mitgetheilte Tabelle. Um diese benutzen zu können, hat man nach Beendigung des Versuchs in das Kölbchen ein Thermometer einzusenken und die Temperatur des Wassers, respective der Butter, zu bestimmen.



Tabelle zur Umrechnung der Volumprocente in Gewichtsprocente.

Volum-procente	Die den verschiedenen Temperaturen (Celsius) entsprechenden Gewichtsprocente.							
	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°
1.	0,91109	0,90831	0,90642	0,90377	0,90170	0,90034	0,89897	0,89626
2.	1,82218	1,81662	1,81284	1,80754	1,80340	1,80068	1,79794	1,79252
3.	2,73327	2,72493	2,71926	2,71131	2,70510	2,70102	2,69691	2,68878
4	3,64436	3,63324	3,62568	3,61508	3,60680	3,60136	3,59588	3,58504
5.	4,55545	4,54155	4,53210	4,51885	4,50850	4,50170	4,49485	4,48130
6.	5,46654	5,44986	5,43852	5,42262	5,41020	5,40204	5,39382	5,37756
7.	6,37763	6,35817	6,34494	6,32639	6,31190	6,30238	6,29279	6,27382
8.	7,28872	7,26648	7,25136	7,23016	7,21520	7,20272	7,19176	7,17008
9.	8,19981	8,17479	8,15778	8,13393	8,11530	8,10306	8,09073	8,06634

Volum-procente	Die den verschiedenen Temperaturen (Celsius) entsprechenden Gewichtsprocente.							
	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°
1.	0,89216	0,88822	0,88703	0,87584	0,87463	0,87327	0,87191	0,87055
2.	1,78432	1,77644	1,77406	1,75168	1,74926	1,74654	1,74382	1,74110
3.	2,67648	2,66466	2,66109	2,62752	2,62389	2,61981	2,61573	2,61165
4.	3,56864	3,55288	3,54812	3,50336	3,49852	3,42308	3,48764	3,48220
5.	4,46080	4,44110	4,43515	4,37920	4,37315	4,36635	4,35955	4,35275
6	5,35296	5,32932	5,32218	5,25504	5,24778	5,23962	5,23146	5,22330
7.	6,24512	6,21654	6,20921	6,13088	6,12241	6,11289	6,10337	6,09385
8.	7,13728	7,10576	7,09624	7,00672	6,99704	6,98616	6,97528	6,96440
9.	8,02944	7,99398	7,98327	7,98256	7,87167	7,85943	7,84719	7,83495

Folgendes Beispiel mag zeigen, in welcher Weise die nach der oben beschriebenen Methode ausgeführten Analysen berechnet werden.

Die Eichung des Kölbchens hat einen Rauminhalt von 48,25 *cc* ergeben. Nach dem Verdunsten der 20 *cc* Aetherfettlösung haben wir zur Anfüllung des Kölbchens 47,3 *cc* Wasser verbraucht; das Volum des in 20 *cc* Aetherlösung enthaltenen Fettes ist daher = 48,25 minus 47,3 = 0,95 *cc*. Es enthalten daher 100 *cc* Aetherlösung (respective Milch, da zum Versuche gleiche Volumina Milch verwendet wurden!) 5 × 0,95 = 4,75 *cc* (Volumprocente) Fett.

Zur Umrechnung auf Gewichte haben wir die Temperatur des Wassers (respective Fettes) bestimmt und diese = 17 ° C. gefunden.

Wir suchen nun in der ersten Columne der Tabelle (links) die Zahl 4, gehen von dieser nach rechts, bis zur Columne, deren Kopf die Zahl 17 trägt, und notiren die dort gefundene Zahl 3,62568. Hierauf suchen wir wieder in der ersten Columne die Zahl 7, gehen wieder bis zur Columne 17 nach rechts und notiren die dort gefundene Zahl unter die frühere, mit Versetzung des Decimalkommas um eine Stelle nach links; wir notiren also: 0,634494. Die letzte Nummer 5 wird in der nämlichen Weise aufgesucht und die dieser, in der Columne 17 entsprechende Zahl mit der Verrückung des Decimalkommas um zwei Stellen nach links (weil es sich hier um Hundertstel handelt!) notirt. Man setzt also unter die zwei früheren die Zahl 0,045321. Diese 3 Zahlen werden addirt. Die Summe repräsentirt die Gramme Butter in 100 *cc* Milch.

$$\begin{array}{r} 3{,}62568 \\ 0{,}634494 \\ 0{,}045321 \\ \hline 4{,}305495. \end{array}$$

Die fragliche Milch enthält daher 4,3 Procente Fett.

Wünscht man die Gewichtsmenge Butter in 100 Grammen (nicht Cubikcentimetern wie früher!) zu erfahren,. so hat man vorher das specifische Gewicht der Milch zu bestimmen und nach folgender Formel zu rechnen,

$$P = \frac{p \cdot 1000}{S}$$

worin P die gesuchte Zahl, p die für 100 *cc* gefundene Fettmenge und S das specifische Gewicht der Milch bedeutet.

Die theoretischen Grundlagen vorstehender Methode sind folgende:

1. Die specifischen Gewichte verschiedener Buttersorten als constant oder nur innerhalb enger Grenzen schwankend angenommen (s. unten) ist klar, dass aus einem bestimmten Buttervolum dessen Gewicht berechnet werden kann, wenn man 1. das specifische Gewicht der Butter bei verschiedenen Temperaturen ermittelt hat. 2. die Temperatur kennt, bei welcher das Volum der Butter bei jedem Versuch bestimmt wurde.

Mein Assistent, Herr Alexander Asbóth, hat auf meinen Wunsch die specifischen Gewichte einer Butter, welche im Laboratorium aus Milch dargestellt wurde, innerhalb der Temperaturen 15—30° C. bestimmt. Das Ergebniss dieser Bestimmungen ist folgendes:

Temperatur in Graden C.	Spec. Gew. der Butter
15	0,91109
16	0,90831
17	0,90642
18	0,90377
19	0,90170
20	0,90034
21	0,89897
22	0,89626
23	0,89216
24	0,88822
25	0,88703
26	0,87584
27	0,87463
28	0,87327
29	0,87191
30	0,87055

2. Es wurde schon oben angedeutet, dass das specifische Gewicht verschiedener Buttersorten keinen grossen Schwankungen unterliegt, wenigstens keinen solchen, dass hierdurch die volumetrische Fettbestimmungsmethode erheblich beeinflusst würde.

J. Bell*) hat das specifische Gewicht von 117 Buttersorten bei 37,7° C. bestimmt und in den meisten Fällen zwischen 0,911 und 0,913, also im Mittel 0,912 gefunden. Soxhlet, dessen eigener Versuch mit den Bell'schen Zahlen übereinstimmt, citirt weiter Bestimmungen von Estcourt und Königs**). Ersterer fand das specifische Gewicht der Butter bei 97,8° C. = 0,865—0,868, letzterer bei 100° C. zu 0,865—0,868.

Unsere eigenen Bestimmungen weichen zwar von den soeben er-

*) Jahresber. f. Agriculturchemie, **20**, 523; Aräometrische Methode zur Best. des Fettgehaltes der Milch von F. Soxhlet, Sep. Abdr. a. d. Zeitschr. d. landw. Vereine in Bayern, München 1880.

) Vergl. diese Zeitschrift **18, 619.

wähnten ab, doch werden wir sogleich sehen, dass die Unterschiede so klein sind, dass die volumetrische Methode von ihnen nur in geringem Grade beeinflusst wird. Auch der Einfluss verschieden hoher Temperaturen auf das specifische Gewicht der Butter wird sich als so gering erweisen, dass man im Resultat kaum nennenswerthe Differenzen bekommt, ob man nun zur Basis der Umrechnung der Volumina in Gewichte die für 37,7 ^{0} C. geltende Bell'sche Mittelzahl 0,912 oder aus der oben mitgetheilten Tabelle irgend eine andere Zahl zwischen den Temperaturen 15—25 ^{0} C. wählt. Das folgende Beispiel soll dies beweisen:

Angenommen wir hätten in einer Milch 5 Volumprocente Butter gefunden, so würden diese bei Annahme der Bell'schen Mittelzahl $5 \times 0{,}912 = 4{,}560$ Gewichtsprocenten und bei Multiplication mit dem von Herrn Asbóth für 15 ^{0} C. gefundenen specifischen Gewicht (s. oben) 4,55545 Gewichtsprocenten entsprechen. Die ganze Differenz beträgt daher 0,0045 Procent.

Angenommen jedoch der Versuch wäre bei 25 ^{0} C. ausgeführt worden, so würden nach unseren Bestimmungen 5 Volumprocente 4,43515 Gewichtsprocenten entsprechen; die Differenz betrüge also noch immer nicht mehr als 0,12 Procent! Aber selbst bei einer Versuchstemperatur von 30 Graden, die kaum vorkommen dürfte, wird die Differenz 0,2 Procent nicht übersteigen.

Man sieht daher, dass es für praktische Zwecke kaum nöthig gewesen wäre eine Umrechnungstabelle auszuarbeiten, da die Umrechnung mit Hülfe einer Mittelzahl, auch ohne genauere Bestimmung der Versuchstemperatur, wenn dieselbe die gewöhnliche Zimmertemperatur nicht übersteigt, ausgeführt werden kann.

3. Die bei meiner Methode in Anwendung gebrachte Art der Fettextraction bedarf keiner weiteren Begründung. Es ist dieselbe welche Hoppe-Seyler zu seiner gewichtsanalytischen und Soxhlet (l. c.) zu seiner aräometrischen Methode verwendet. Der Umstand, dass bei mir nur ein Theil der Aetherlösung zur Bestimmung des Fettes verwendet wird, gereicht der Methode nur zum Vortheil, ja es wäre eine rasche Ausführung anders gar nicht möglich. Auch bei der Soxhlet'schen Methode kommt nur ein Theil der Aetherfettlösung zur Verwendung. Leider sind bei dieser sonst so ingeniösen Methode die Volumverhältnisse zwischen Milch und Aether nothgedrungen so ungünstig, dass dieser Mühe und Zeit ersparende Umstand nicht recht zur Geltung kommt.

Da ich in vielen Fällen diejenigen Buttermengen, welche volumetrisch bestimmt wurden, auch gewogen habe, habe ich mich auch direct davon überzeugt, dass es, was die Genauigkeit betrifft, gleichgültig ist, ob man nur einen Theil der Aetherlösung oder die Gesammtmenge des zur Extraction der Milch verwendeten Aethers zur Bestimmung des Fettes verwendet. Uebrigens sehe ich nach Beendigung meiner Versuche, dass diese Modification seiner gewichtsanalytischen Methode von Hoppe-Seyler selbst in der neuesten Auflage seines Handbuches empfohlen wird *). Ich möchte hierzu nur bemerken, dass es mir aus naheliegenden Gründen besser erscheint, auch den gewichtsanalytischen Versuch so auszuführen, wie ich oben den volumetrischen beschrieben habe, nämlich die Aetherlösung mit der Pipette herauszunehmen und nicht, wie Hoppe-Seyler angibt, in einen Messcylinder zu giessen.

Zum Schlusse sollen noch einige Beleganalysen Platz finden. Sie sind von meinen Assistenten, den Herren Julius Tóth und Sigmund Kiticsán ausgeführt und beweisen, dass diese Methode, mit Hülfe deren man eine Fettbestimmung in einer halben Stunde leicht ausführen kann, an Genauigkeit der gewichtsanalytischen von Hoppe-Seyler nicht nachsteht.

	Nach Hoppe-Seyler.	Nach meiner Methode.
Milch I	3,72 % Fett	3,69 % Fett
« II	3,035 « «	3,055 « «
« III	3,5865 « «	3,589 « «
« IV	4,146 « «	4,147 « «
« V	2,515 « «	2,73 « «

Um zu zeigen, wie zwei Versuche mit der nämlichen Milch übereinstimmen, will ich noch folgende anführen.

Milch V.

1. Versuch = 2,73 % Fett
2. « = 2,77 « «

Milch VI.

1. Versuch = 4,05 % Fett
2. « = 4,00 « «

Budapest, chem. Laboratorium des Königl. Thierarzneiinstitutes, chem. Staats-Versuchsstation, im April 1883.

---

*) Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Analyse. 5. Auflage 1883.

Zur Gehaltsbestimmung von käuflichem Jodkalium.

Von

W. Lenz.

In dieser Zeitschrift **21**, 294 habe ich Versuche über die Genauigkeit der Personne-Kaspar'schen Gehaltsbestimmung des Jodkaliums mitgetheilt. Aus denselben folgt die Unbrauchbarkeit der — von anderer Seite empfohlenen — Methode deshalb, weil a) schon 0,1 *cc* der Titerflüssigkeit (Sublimatlösung) 0,7 Procent Jodkalium entspricht und b) die Resultate von der Temperatur der Reactionsflüssigkeit in hohem Grade abhängen.

Dass die Methode der Gehaltsbestimmung von Jodkalium in wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid unrichtige Resultate gibt, ist inzwischen auch von Ph. Carles*) bemerkt worden. Carles fand, was auch ich nebenbei bereits mitgetheilt hatte, dass der Titer des Jodkaliums gegen Sublimatlösung mit der Verdünnung steigt. Er schreibt dies einer Dissociation des Jodquecksilber-Jodkaliums durch Wasser zu und will dieselbe vermeiden, indem er zur Titrirung sowohl Jodkalium wie Sublimat in 17procentigem Weingeist löst.

Da eine rasch ausführbare Gehaltsbestimmung des Jodkaliums von hohem Werthe sein würde, sind in meinem Laboratorium Versuche zur Prüfung der Carles'schen Modification bei Titrirung des Jodkaliums mittelst Quecksilberchloridlösung angestellt worden.

Zu diesem Behufe wurde einerseits reinstes käufliches Jodkalium bei 180° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet**) und 20 *g* desselben mit 17procentigem Weingeist zu 100 *cc*, andrerseits 27,1 *g* Quecksilberchlorid mit Weingeist derselben Stärke zu 1 *l* gelöst (bei 13—14° C.). Arbeitet man mit geringen Mengen Quecksilberchlorid — etwa nur 2,71 *g* wie Kaspar vorschreibt — so erhält man bei Anwendung besten Sublimates eine schwach trübe Flüssigkeit. Macht man jedoch ein Liter Sublimatlösung, so wird die bei kleineren Mengen nicht erhebliche Trübung sich zum beachtenswerthen Niederschlage gestalten.***) Aus 27,1 *g*

*) Répert. de Pharm. durch Pharm. Ztg. **27**, 618; Pharm. Centralhalle **23**, 618.

) Vergl. diese Zeitschrift **9, 362.

***) Uebrigens habe ich auch minder gute Sublimatproben in Händen gehabt, welche beim Lösen ganz beträchtliche Mengen schweren, gelblich-weissen Rückstandes hinterliessen. Letzterer besteht, wie schon H. Rose in seinem Colleg



besten Quecksilberchlorides erhielt ich so einen Niederschlag, welcher, auf tarirtem Filter gesammelt, vollständig mit 17 procentigem Weingeist ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet 0,0491 *g* wog. In diesem Rückstand war reichlich Stickstoff, Chlor, Quecksilber enthalten, Schwefel jedoch nur in kaum bemerkbaren Spuren. *)

Alle Titrirungen sind so ausgeführt, dass Sublimatlösung wie umgebende Luft + 13 bis 14° C. zeigten, während die Reactionsflüssigkeit durch Abkühlen in Eis bezw. durch Erwärmen, während der ganzen Zeit des Titrirens, besonders aber gegen die Endreaction auf der in der ersten Verticalcolumne folgender Tabelle angegebenen Temperatur erhalten wurde. Letztere ist durch ein empfindliches Geissler'sches, in ganze Grade getheiltes Thermometer mit langem dünnem Quecksilbergefäss ermittelt, dessen Angaben mit denen eines Hugershoff'schen Normalthermometers bei Vergleichung übereingestimmt hatten.

Temperatur der Reactionsflüssigkeit	5 *cc* Jodkaliumlösung erfordern		5 *cc* Jodkaliumlösung mit		5 *cc* Jodkaliumlösung mit	
	unverdünnt an Quecksilberchloridlösung	was entsprechen würde einem Gehalte des Jodkaliums an KJ von Proc.	20 *cc* 17procentigem Weingeist verdünnt erfordern Quecksilberchloridlösung	was entsprechen würde einem Gehalte des Jodkaliums an KJ von Proc.	40 *cc* 17procentigem Weingeist verdünnt erfordern Quecksilberchloridlösung	was entsprechen würde einem Gehalte des Jodkaliums an KJ von Proc.
0° C.	15,90 *cc*	105,62	15,40 *cc*	102,30		
		Diff. p. 1° = 0,2		Diff. p. 1° = 0,23		
+ 10° C.	16,20 *cc*	107,62	15,75 *cc*	104,63	15,80 *cc*	104,96
		Diff. p. 1° = 0,35		Diff. p. 1° = 0,29		Diff. p. 1° = 0,32
+ 25° C.	a) 17,00 *cc* b) 17,00 *cc*	112,93	16,40 *cc*	108,95	a) 16,50 *cc* b) 16,55 *cc*	im Mittel 109,78
		Diff. p. 1° = 0,27		Diff. p. 1° = 0,26		Diff. p. 1° = 0,38
+ 40° C.	17,60 *cc*	116,92	16,98 *cc*	112,80	17,38 *cc*	115,46
		Diff. p. 1° = 0,32		Diff. p. 1° = 0,57		Diff. p. 1° = 0,37
+ 60° C.	18,55 *cc*	123,23	18,70 *cc*	124,22	18,50 *cc*	122,90

vortrug (Privatmittheilung des Herrn Medicinalassessors Feldhaus hier), hauptsächlich aus der bekannten Doppelverbindung des Quecksilbersulfids mit Quecksilberchlorid, und ist ersteres durch Reduction des Sulfates bei der Fabrikation entstanden.

*) Aus nahe liegenden Gründen braucht wohl nicht erörtert zu werden, wie viel von dem Unlöslichen im Sublimat vorgebildet war, wie viel beim Lösen in dem mit Nessler's Reagens nur geringe Spuren Ammoniak zeigenden Lösungsmittel gebildet worden ist.

Die Tabelle zeigt, dass die Titrirung doch mit der Verdünnung etwas wechselnde Zahlen gibt, vor allen Dingen aber, dass die Temperatur auch hier einen geradezu maassgebenden Einfluss auf das Erscheinen der Endreaction, beziehungsweise das Resultat der Titrirung ausübt. Schon die Thatsache, dass ein einziger Grad Temperaturdifferenz das zu erhaltende Resultat um 0,2—0,57 % beeinflusst, macht die Methode unbrauchbar. Die Resultate fallen ausserdem sämmtlich zu hoch aus, was auch dadurch nicht erklärbar ist, dass das Sublimat beim Auflösen 0,18 % seines Gewichtes Unlösliches zurückliess.

Münster i. W. Chem. Laboratorium des Verfassers.

Reinigung des Schwefelwasserstoffgases für gerichtlich-chemische Untersuchungen.

Von

W. Lenz.

Wiederholt und eindringlich ist von verschiedenen Seiten darauf aufmerksam gemacht worden, dass ein Arsengehalt des Schwefeleisens, welches zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas für gerichtlich-chemische Analysen dient, geeignet ist, arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas entstehen zu lassen und in der Folge Arsen in das Untersuchungsobject überzuführen.*) Ich habe mich nun mit Hülfe der so ausgezeichnet scharfen Methode der Arsenreduction im Kohlensäurestrom nach Fresenius und von Babo**) wiederholt davon überzeugen müssen, dass verschiedene als »arsenfrei« und »absolut arsenfrei« bezogene Sorten Schwefeleisen des Handels mit arsenfreien Säuren ein Schwefelwasserstoffgas entwickelten, welches nicht unbeträchtliche Mengen Arsen in das saure Untersuchungsobject überführte. Durch Waschen mit Wasser wird dem Gase sein Arsengehalt keineswegs entzogen,***) wohl aber gelingt dies, wenn man mit verdünnter Salzsäure wäscht. Ich wende bei meinen Versuchen ein System von 4 Waschflaschen an, welche in's Viereck auf eine dicke Eisenplatte gestellt sind und während des Versuches auf 60—70° C. erhitzt werden. Am besten enthält jede der Waschflaschen etwa 20 *cc* Flüssigkeit, die erste wird mit einer Mischung aus 1 Theil officineller Salzsäure und 2 Theilen Wasser, die zweite mit einer solchen aus 1 Theil Salzsäure

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 256.

**) Die Fehler, welche bei dieser Methode durch arsenhaltiges Glas entstehen können, (vergl. die Abhandlung von W. Fresenius in diesem Hefte p. 397) waren mir bei meinen Versuchen schon bekannt und wurden vermieden.

***) Das Waschwasser wird niemals gelb, enthält also nicht das in neuester Zeit von Hans Schulze studirte colloidale Schwefelarsen. Die einzige Form, in welcher sich das Arsen aus dem Entwickelungsgefäss verflüchtigen kann, scheint Arsenwasserstoff zu sein, der bekanntlich in Wasser wenig löslich ist.

und 4 Theilen Wasser, die dritte mit 1 Theil Salzsäure und 8 Theilen Wasser, die vierte mit destillirtem Wasser beschickt. Als Pfropfen werden nur Korke, keine Gummistopfen verwendet. Das System der Waschflaschen wird am besten durch Glasröhren ohne Gummiverbindungen fest hergestellt; zu Gasleitungsschläuchen sollten nur schwarze, nicht vulkanisirte Gummischläuche benutzt werden. Das so gewaschene Schwefelwasserstoffgas konnte stundenlang in warme verdünnte Salzsäure geleitet werden, ohne in derselben einen Niederschlag von Schwefelarsen zu veranlassen, während das aus denselben Materialien bereitete, aber nur mittelst einer oder zweier mit Wasser beschickten Waschflaschen gewaschene Schwefelwasserstoffgas schon nach halbstündigem Einleiten in dieselbe Salzsäure einen Niederschlag von nicht unbedeutendem Arsengehalt erzeugte.

Münster i. W. Chem. Laboratorium des Verfassers.

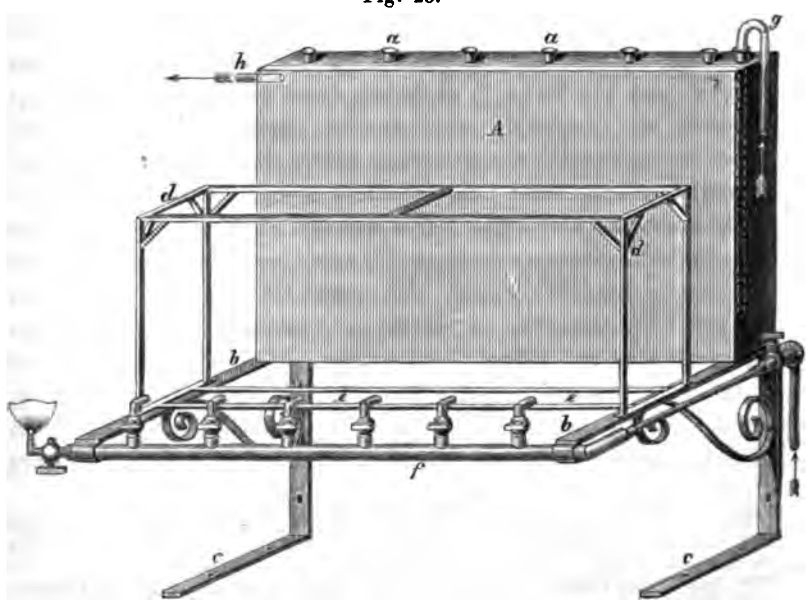
Destillationsapparat für Alkoholbestimmungen.

Von

Dr. B. Landmann.

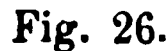
Zum Zweck der Alkoholbestimmung in Weinen lag uns daran einen Apparat zu erhalten, der an die Wand befestigt werden kann und bei

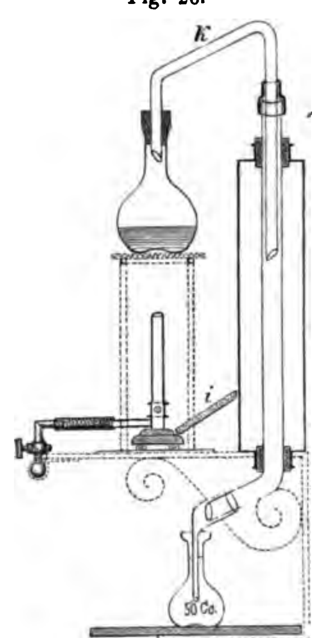
Fig. 25.



thunlichster Raumersparniss ermöglicht, mehrere Destillationen neben *einander* ausführen zu können.

Diesen Anforderungen entsprechend habe ich den in Fig. 25 und 26 veranschaulichten Apparat vorgeschlagen und er ist für die hiesige agriculturchemische Versuchsstation zur Ausführung gekommen.


Fig. 26.



Der Apparat besteht aus einem gemeinschaftlichen Kühlgefäss A von Blech, 54 *cm* lang, 30 *cm* hoch und 5 *cm* tief, mit den Oeffnungen a für das Durchführen der Kühlrohre, g und h für das Ein- und Ableiten des Kühlwassers. Das Kühlgefäss steht auf den 23—24 *cm* langen, eisernen Trägern b, an welchen am vorderen Ende das Gasleitungsrohr f mit sechs 5 *cm* langen Hähnen und einer Leuchtflamme angeschraubt ist. Die Träger sind fest verbunden durch die beiden parallelen Stangen e und durch das eiserne Gestell d, welches 4 *cm* vom Kühlgefäss angebracht ist, eine Höhe von 20 *cm* und eine Breite von 7 *cm* hat.

Zum Tragen der Auffanggefässe dient ein Brett, welches auf die Träger c 20 *cm* von b entfernt befestigt wird. Die weitere Anordnung des Apparates ist durch einen Querschnitt Fig. 26 versinnlicht und bedarf einer besonderen Erklärung nicht. Auf ein Brettchen i 54 *cm* lang und 6 *cm* breit möchte ich noch aufmerksam machen; es liegt zwischen Kühlgefäss und Brenner und dient dazu die strahlende Wärme der Flammen von den Ausflussmündungen abzuhalten.

Die Rohre K, welche dem Apparate genau angepasst sein müssen, habe ich dadurch ganz gleichmässig und genau nach der Mitte des Gestelles d gerichtet herstellen können, dass ich mir ein Rohr in natürlicher Grösse zeichnete und die Biegung der an den betreffenden Stellen in der breit leuchtenden Flamme weich gemachten Röhre über der Zeichnung vornahm. Ferner ist mir sehr zunutze gekommen, dass ich, nachdem die Kühlrohre mit Korkstöpseln befestigt waren, in den Kasten zum Dichtmachen derselben durch die Oeffnung g (Fig. 25) heisses Paraffin einfliessen liess und umschüttelte.

Karlsruhe, den 5. Februar 1883.

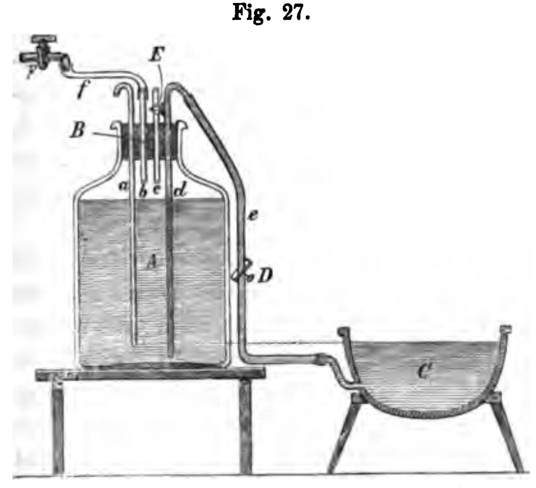
Wasserbad mit constantem Niveau.

Von

C. Klement.

Dasselbe beruht auf dem Principe der Mariotte'schen Flasche. A ist eine geräumige Flasche, die als Wasserreservoir dient und durch den vierfach durchbohrten Kautschukpfropf B luftdicht verschlossen ist. Dieser letztere trägt vier ebenfalls luftdicht eingefügte Glasröhren, von denen d in Verbindung mit dem Kautschukschlauche e einen zweiarmigen Heber vorstellt, durch welchen das Wasser in das Wasserbad C gelangt, während das untere Ende von a das Niveau desselben constant erhält; b und c sind während der Thätigkeit des Apparates geschlossen und dienen blos zum Füllen der Flasche A. Zu diesem Zwecke wird zunächst, um den Zufluss des Wassers zum Wasserbade während dieser Operation zu sistiren, der Quetschhahn D geschlossen, dagegen der Hahn E geöffnet und hierauf das Wasser durch die Röhre b zufliessen gelassen.

Fig. 27.



Kann das obere Ende des Kautschukschlauches f nicht in ständiger Verbindung mit dem Hahne F einer Wasserleitung verbleiben, so wird dasselbe einfach über die Röhre c gestülpt, wodurch zugleich jeder anderweitige Verschluss dieser letzteren (Hahn E oder Kautschukkappe) erspart wird.

Durch Abzweigungen von dem Schlauche e aus können natürlich beliebig viele Wasserbäder mit der Flasche A in Verbindung gesetzt werden.

Ein Indicator, welcher den neutralen Endpunkt der Titration bei der Alkalimetrie und Acidimetrie direct anzeigt.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

A. Gawalovski.

Wie bekannt ermöglichen die gebräuchlichen Indicatoren immer nur die Einstellung auf geringen Alkali- oder Säureüberschuss. Mengt man alkoholische Lösungen von Phenolphtaleïn und Dimethyl-Anilin-Orange (sogenanntem Methylorange), so erhält man einen Indicator, der durch einen Tropfen Normalalkali (im Ueberschuss) tief roth, durch einen Tropfen Normalsäure (gleichfalls im Ueberschuss zugesetzt) rosaroth tingirt wird; herrscht aber weder Säure noch Alkali vor, ist sonach der Neutralitätspunkt getroffen, so erscheint die mit diesem Indicator tingirte Lösung hellcitronengelb. Die Farbenübergänge bedürfen immer 4—5 Secunden Zeit. Meines Wissens ist dies durch andere Indicatoren nicht erreichbar. Dieser Indicator ist sonach zur Controle der Normallösungen sehr brauchbar. Die gemischten Farbstofflösungen bleiben nach den bisherigen Erfahrungen mindestens fünf Tage vollkommen empfindlich.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Der Arsengehalt des Glases als eine Fehlerquelle bei der Nachweisung von Arsen.

Von

W. Fresenius.

Während man bei allen Prüfungen auf Arsen die Reagentien schon von jeher auf einen Arsengehalt untersuchte, und dies neuerdings, seit sich das Arsen viel häufiger in den Producten der chemischen Industrie findet, noch viel gewissenhafter thut, hat man bisher nie daran gedacht, dass auch die zur Verwendung kommenden Glasapparate, wenn sie Arsen enthalten, zu Irrthümern Veranlassung geben könnten; und doch ist dies nach den von mir gemachten Beobachtungen in gewissen Fällen so leicht möglich, dass ich es für meine Pflicht halte, auf diese Gefahr aufmerksam zu machen.

Da man häufig bei der Fabrikation des Glases der Schmelze zum Zwecke der Entfärbung arsenige Säure zusetzt, so ist es eine bekannte Thatsache, dass das Glas oft Spuren von Arsen enthält. Es scheint mir aber, dass der Arsengehalt des Glases in der neuesten Zeit viel allgemeiner und viel bedeutender geworden ist, sei es durch reichlicheren directen Zusatz von arseniger Säure, sei es durch die Anwendung stark arsenhaltiger Rohmaterialien, denn es wäre sonst kaum zu erklären, dass das gleich zu beschreibende auffallende Verhalten des arsenhaltigen Glases bisher so vollständig übersehen worden ist.

Ich wurde auf den Gegenstand zuerst aufmerksam bei Gelegenheit der Prüfung eines durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlages auf Arsen nach dem Verfahren von Fresenius und Babo.*)

Es lieferte dabei nämlich die Hauptmenge des Niederschlages, bei kurzem und nicht zu heftigem Erhitzen**) der mit Cyankalium und Soda gemischten Substanz im Kohlensäurestrome in einer Röhre von böhmischem Glase, einen nur sehr geringen Arsenanflug. Beim Wiederholen des Versuches mit dem kleineren Reste des Niederschlages, wobei stärker und viel länger erhitzt wurde, entstand in einer Röhre aus demselben Glase ein ausserordentlich starker Arsenspiegel.

Diese höchst auffällige Erscheinung brachte mich auf die Vermuthung, dass der letztere Arsenspiegel aus dem Glase***) stamme, welches durch die schmelzende Mischung von Cyankalium und kohlensaurem Natron angegriffen worden war.

Ich erhitzte nun, um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, in einer Röhre von demselben Glase etwas von der reinen, ganz arsenfreien Mischung von Cyankalium und kohlensaurem Natron im Kohlensäurestrome. Der Versuch bestätigte meine Annahme vollständig, indem auch jetzt bei schwachem und kurzem Erhitzen kein Anflug entstand, beim stärkeren und längeren Erhitzen sich aber ein sehr starker Spiegel in der Röhre absetzte.

---

*) Ich hielt dabei und bei allen weiter beschriebenen analogen Versuchen genau die von mir in dieser Zeitschrift **20**, 522 angeführten Versuchsbedingungen ein.

**) Die Dauer und Art der Erhitzung war jedoch derartig, dass das etwa in dem Niederschlage vorhandene Schwefelarsen vollständig reducirt werden musste.

***) Von dem mir bekannt war, dass es arsenhaltig sei, s. S. 403.

Diese Beobachtungen veranlassten mich, einige Glassorten auf ihren Arsengehalt zu untersuchen und den Einfluss zu studiren, welchen derselbe bei den verschiedenen Methoden der Arsennachweisung ausübt.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden mit 3 Glassorten ausgeführt, deren Arsen- und Bleigehalt ich bestimmte, es waren dies:

A die Sorte böhmisches Glas, an welcher ich die ersten Beobachtungen gemacht hatte. Dieselbe enthielt 0,20 % Arsen und 0,05 % Blei,

B eine aus Thüringen bezogene Sorte schwerschmelzbaren Glases, welche 0,08 % Arsen und 0,96 % Blei enthielt, und

C die arsenfreieste Sorte schwerschmelzbaren Glases, welche ich erhalten konnte; dieselbe enthielt nur eine in 1 *g* nicht bestimmbare Menge Arsen und 0,09 % Blei.

A. Versuche mit dem böhmischen Glase.

1. Um ganz sicher zu sein, wiederholte ich das Schmelzen einer arsenfreien Mischung von Cyankalium und Soda in einer Glasröhre in der bereits beschriebenen Art und erhielt wieder einen starken Spiegel.

2. Es wurde etwas von derselben Cyankalium-Soda-Mischung in einem zuvor ausgeglühten Porzellanschiffchen in eine vorn ausgezogene Röhre aus böhmischem Glase gebracht, und nun genau so verfahren wie bei einer gewöhnlichen Arsenprüfung nach Fresenius und Babo. Es zeigte sich, auch als der Inhalt des Schiffchens längere Zeit im Schmelzen erhalten wurde, keine Spur eines Arsenanfluges. Als aber nun durch Drehen der Röhre um ihre Längsachse das Schiffchen umgekehrt wurde, so dass sein Inhalt ausfloss und in geschmolzenem Zustand mit der Glaswandung in Berührung kam, entstand sofort ein ausserordentlich starker Arsenspiegel.

3. Ich brachte wiederum etwas von der Reductionsmischung in einem Porzellanschiffchen in ein Glasrohr derselben Art und erhitzte im Kohlensäurestrom anfangs schwach und dann immer stärker, zuletzt so heftig, dass die Mischung zu schäumen und zu spritzen begann. Da hierbei eine kleine Menge des Gemisches an die über dem Schiffchen befindliche Röhrenwandung gelangte, so entstand jetzt ein ausser-

ordentlich schwacher, aber doch deutlich sichtbarer, hauchartiger Arsenanflug, während anfänglich davon nichts zu bemerken war.

4. Um zu sehen, ob auch durch andere Reductionsmittel das Arsen aus dem Glase abgeschieden werden könnte, erhitzte ich eine vorn ausgezogene Röhre von demselben Glase längere Zeit in einem Strome von Wasserstoffgas. Ich entwickelte dasselbe aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure, leitete es, um jede letzte Spur von Arsenwasserstoff zu beseitigen, durch eine Lösung von übermangansaurem Kali und dann durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und trocknete es durch ein Chlorcalciumrohr.

Ich konnte auch nach einstündigem Erhitzen keine Spur eines Arsenanfluges wahrnehmen, dagegen hatte sich die Glasröhre an der direct von der Flamme getroffenen Stelle braun gefärbt.

5. In dieselbe Röhre brachte ich nun eine kleine Menge gepulverten Glases von derselben Sorte, und erhitzte dies im Wasserstoffstrome unter Anwendung von 2 Lampen (wie bei dem Verfahren nach Fresenius und Babo.) Ich erhielt jetzt nach gar nicht sehr langer Zeit einen zwar nicht sehr starken aber doch sehr deutlichen und charakteristischen Arsenspiegel.

6. In eine Röhre derselben Art brachte ich nun etwas arsenfreies kohlensaures Natron, trocknete im Wasserstoffstrome zuerst aus, verlangsamte den Wasserstoffstrom und erhitzte dann die Röhre wie in Versuch 5 an 2 Stellen zum Glühen. Ich erhielt jetzt, sobald das kohlensaure Natron ins Schmelzen kam, einen ganz starken Arsenspiegel, ähnlich den in den Versuchen 1 und 2 entstandenen.

Um zu entscheiden, ob der Arsengehalt des Glases nur bei Operationen in der Glühhitze, wie die eben beschriebenen, zu beachten sei, oder ob auch wässrige Lösungen von Säuren oder Alkalien aus dem Glas Arsen aufnehmen können, stellte ich ferner folgende Versuche an:

7. 1 *g* gepulvertes böhmisches Glas kochte ich in einer grossen Platinschale mit 2 *g* reinem kohlensaurem Natron und 50 *cc* Wasser eine Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers, filtrirte und dampfte die Lösung zur Trockne. Von dem Rückstand mischte ich eine kleine Menge mit der Cyankalium-Soda-Mischung, brachte das Gemenge in einem Porzellanschiffchen in ein Rohr aus der Glassorte C und erhitzte im Kohlensäurestrom. Ich erhielt einen zwar schwachen aber unzweifelhaften Arsenspiegel. Die Hauptmenge des Abdampfungsrückstandes löste

ich wieder auf, säuerte mit Salpetersäure an, schied die Kieselsäure durch Eindampfen ab, verjagte die Salpetersäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure und leitete in die schliesslich erhaltene klare Lösung Schwefelwasserstoff. Die Flüssigkeit färbte sich nach kurzem Einleiten gelb und setzte, nachdem sie einige Stunden gestanden hatte, eine geringe Menge eines deutlich gelben Niederschlages von Schwefelarsen ab.

8. 2 *g* gepulvertes böhmisches Glas wurden in einer Retorte mit 100 *cc* Salzsäure von 1,12 spec. Gew. zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt und die geringe Menge des übergehenden Destillates aufgefangen. Hierauf wurde die Salzsäure von dem Glaspulver in eine andere Retorte abgegossen, mit etwas Eisenchlorür versetzt und dann etwa $^1/_3$ der Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat wurde mit dem bei dem anfänglichen Erhitzen erhaltenen vereinigt, etwas verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas geprüft. Die Flüssigkeit zeigte auch nach längerem Einleiten keine Veränderung; beim Stehen schied sich nach längerer Zeit eine geringe Menge rein weissen Schwefels aus.

B. Versuche mit der zweiten Glassorte, die weniger Arsen und mehr Blei enthielt

9. Ich erhitzte Röhren dieses Glases a) mit Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrom, b) mit reinem kohlensaurem Natron und c) auch ganz leer, im Wasserstoffstrom und beobachtete in den ersten beiden Fällen starke Arsenspiegel, während im dritten Fall, wie bei dem Glase A, kein Anflug zu bemerken war; dagegen färbten sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom, bei den Versuchen b und c, die von der Flamme direct getroffenen Stellen, ebenso wie ich es bei dem Glase A beobachtet hatte, braun.

C. Versuche mit der dritten, nur wenig Arsen enthaltenden Glassorte.

10. Ich erhitzte in einer Röhre aus diesem Glase etwas der Cyankalium-Soda-Mischung genau wie in Versuch 1 und erhielt bei längerem, gelindem Erhitzen keine Spur eines Arsenanflugs; bei sehr starker Hitze setzte sich ein ganz schwacher Spiegel ab.

11. Beim Erhitzen einer leeren Röhre im Wasserstoffstrom, wie im Versuch 4, entstand weder ein Anflug, noch bräunte sich die von der Flamme direct getroffene Stelle der Röhre.

12. Ich erhitzte nun in einer Röhre dieser Glassorte etwas kohlensaures Natron im Wasserstoffstrom zum Schmelzen (wie in Versuch 6)

und beobachte nach längerem Erhitzen die Bildung eines sehr schwachen Anfluges.

13. Ich brachte nun in eine Röhre aus diesem Glase ein Porzellanschiffchen mit Cyankalium und Soda und bemerkte natürlich auch hier, selbst nach längerem Erhitzen im Kohlensäurestrom, keine Spur eines Arsenanfluges.

14. Nachdem ich durch Versuch 2 und 13 bewiesen hatte, dass sich durch Anwendung eines Porzellanschiffchens die Bildung eines Arsenspiegels aus dem Glase des Reductionsrohres vermeiden lässt, brachte ich — um mich zu vergewissern, dass man auf diese Weise bei Anwesenheit von Arsen auch wirklich einen Spiegel bekommt — in das Schiffchen aus Versuch 13, dessen Inhalt ich etwas auflockerte, mit einem Capillarröhrchen zwei ganz kleine Tröpfchen einer Lösung, die im Liter 1 *g* arsenige Säure enthielt. Ich schob nun das Schiffchen wieder in das Rohr, trocknete im Kohlensäurestrom durch gelindes Erwärmen völlig aus und erhitzte dann stärker. Es bildete sich sofort im engen Theile des Rohres ein zwar schwacher, aber unverkennbarer Arsenspiegel.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Arsengehalt der angewandten Glasapparate bei der Prüfung auf Arsen jedenfalls berücksichtigt werden muss, wenn man nicht Gefahr laufen will, unter Umständen die allergrössten Irrthümer zu begehen.

Zunächst muss schon bei den vorbereitenden Arbeiten darauf Rücksicht genommen werden, namentlich ist das Erhitzen alkalischer Flüssigkeiten in Glasgefässen (was ja an und für sich nicht so sehr zweckmässig ist) zu vermeiden, da nach Versuch 7 dabei die Möglichkeit einer Aufnahme von Arsen aus dem Glase vorliegt, wenn schon die Einwirkung auf das Glaspulver natürlich eine energischere ist als auf die glatten Wände eines Gefässes. Die Aufnahme von Arsen aus den Glasgefässen ist nach Versuch 8 bei sauren Flüssigkeiten wohl kaum zu befürchten, da die Umstände einer solchen doch fast immer weniger günstig sind als in dem Versuche.

Bei der schliesslichen Nachweisung des Arsens durch Reduction kann der Arsengehalt des Glases bei dem Verfahren nach Marsh einen wirklichen Irrthum wohl nicht veranlassen. Denn wenn es auch nach Versuch 5 nicht als unmöglich bezeichnet werden kann, dass beim Erhitzen einer von reinem Wasserstoffgase durchstrichenen Röhre aus

dem Glase ein Arsenspiegel entsteht, so konnte ich dies bis jetzt doch noch nicht wirklich beobachten, und ausserdem müsste man dies doch auch bei dem vorherigen Prüfen des Wasserstoffgases finden, ehe man die zu untersuchende Substanz in den Apparat bringt. Dagegen ist die in Versuch 4 und 9 b und c beobachtete Bräunung immerhin dadurch unangenehm, dass sie in dem vorher farblosen Glase dunkle Stellen hervorbringt, die zwar der Geübte, schon ihrer Lage wegen, nie mit einem Arsenspiegel verwechseln wird, die aber doch bei der Erkennung schwacher Anflüge störend sein können.

Man hat derartige Braunfärbungen bisher meist dem Bleigehalt des Glases zugeschrieben, ich möchte es jedoch nach den obigen Versuchen für wahrscheinlicher halten, dass dieselben durch den Arsengehalt hervorgerufen werden; denn die Glassorte A, bei welcher sehr starke Braunfärbung eintrat, enthält nur ganz wenig Blei aber viel Arsen, während C, das keine Braunfärbung zeigte, etwa doppelt soviel Blei und nur eine geringe Arsenmenge enthält.

B wurde ebenfalls gebräunt, aber nicht erkennbar stärker als A, während sein Bleigehalt sehr beträchtlich höher ist. Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Braunfärbung in dieser Weise früher, wenigstens im hiesigen Laboratorium, nie beobachtet wurde.

Sie trat zum erstenmal bei der Glassorte B auf, und wurde zunächst, da sich diese bei der Prüfung als bleihaltig erwies, diesem Metall zugeschrieben. Als dann speciell für Arsenprüfungen die Sorte A beschafft wurde, und dabei ausdrücklich auf möglichste Abwesenheit von Blei gesehen wurde, zeigte sich auch hier die Braunfärbung, obgleich eine Prüfung auf Blei kaum etwas davon erkennen liess, während bei dieser Gelegenheit der hohe Arsengehalt entdeckt wurde.

Am meisten Berücksichtigung erfordert der Arsengehalt des Glases bei der Fresenius-Babo'schen Reductionsmethode.

Denn obgleich, wie Versuch 1 und 10 ergibt, bei der Dauer und Stärke der Erhitzung, welche zum Nachweis von Arsen in einer mit der Reductionsmischung gemengten Substanz unter allen Umständen genügt, auch bei directer Berührung der Cyankalium-Soda-Mischung mit dem Glase aus diesem noch kein Spiegel entsteht, so ist es doch unbedingt unstatthaft, sich bei einem gültigen Versuche darauf zu verlassen, dass man diese Grenze einhält.

Man muss, wenn man, wie bis jetzt allgemein üblich, die Mischung direct auf die Glaswandung legt, immer befürchten, dass man,

wenn kein ganz arsenfreies Glas vorliegt, sich irrt und zwar unter Umständen s e h r s t a r k. Namentlich wird man sich um so sicherer irren, je gewissenhafter man, um ja nichts zu übersehen, das Erhitzen längere Zeit fortsetzt.

So lange man kein arsenfreies Glas hat, muss man die in Versuch 13 und 14 beschriebene Verfahrungsweise anwenden und die Substanz in einem Porzellanschiffchen in ein Rohr aus m ö g l i c h s t a r s e n f r e i e m Glase einführen. Man wird dann, wenn man das Schiffchen nicht zu voll macht, vorsichtig austrocknet und nicht über alles Maass stark erhitzt, völlig zuverlässige Resultate erhalten, denn die in Versuch 3 angedeutete Gefahr, dass ein Verspritzen der Reductionsmischung dennoch zur localen Aufschliessung des Glases Anlass geben kann, ist damit gänzlich ausgeschlossen; überdies wird man ja auch in jedem einzelnen Falle ein etwaiges Spritzen des Reductionsgemisches selbst nachträglich noch an der Röhre erkennen können und kann dann eventuell den Versuch mit der nöthigen Vorsicht wiederholen.

Wenn demnach auch die Methode nicht factisch unsicherer geworden ist, so ist sie doch jedenfalls umständlicher und unbequemer geworden, und es wäre daher zur Vermeidung dieses Uebelstandes und auch der vorher erwähnten jedenfalls ein sehr dankenswerthes Unternehmen, wenn eine Glashütte speciell für solche Zwecke wieder arsenfreies Glas herstellen würde, da es mir wenigstens nicht gelang, ein solches gegenwärtig zu erhalten, während es früher unzweifelhaft allgemein im Handel war.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

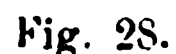
I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

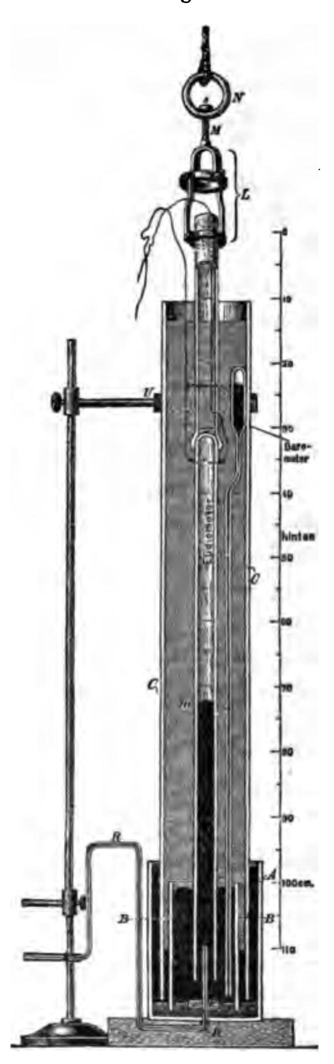
Von

W. Fresenius.

Gasanalytische Apparate und Methoden sind in letzterer Zeit in grosser Zahl veröffentlicht worden und zwar sowohl solche, die für Analysen von grösster Genauigkeit, als auch solche, die für technische Analysen bestimmt sind.

J. Geppert*) hat einen Apparat construirt, der etwas weniger Ablesungen erfordert als der Bunsen'sche und bei dem es leichter und rascher gelingt das abzulesende Gas auf eine gleichbleibende Temperatur zu bringen. Fig. 28 stellt denselben dar.


Fig. 28.



Das Eudiometer ist, damit man es nicht immer erst senkrecht zu richten braucht, in einer Cardani'schen Aufhängung L befestigt und stellt sich so von selbst immer vertical. Um die Scala desselben dem Fernrohr zuwenden zu können, ist die Aufhängevorrichtung mittelst des um seine Längsachse drehbaren Stiftes M in dem Ring N befestigt. Dieser wird seinerseits durch ein über eine Rolle geführtes und irgendwo im Zimmer befestigtes Seil getragen.

Die Quecksilberwanne wird gebildet durch den in das weitere cylindrische Glasgefäss A mit Kolophoniumwachs eingekitteten, beiderseits offenen Glascylinder B. In dieselbe ragt das zur Einführung der Gase, sowie der Absorptionsmittel dienende Rohr R, das in der aus der Figur ersichtlichen Weise durch den Boden von A und die Kolophoniumschicht hindurchgeht. P ist ein ebenfalls in die Kolophoniumschicht eingelassener Gummistopfen, auf welchen bei Explosionen das Eudiometer aufgesetzt wird.

Der ringförmige Raum zwischen A und B wird mit Quecksilber gefüllt und in dieses der hohe von dem Stativarm U gehaltene Glascylinder C eingetaucht. Giesst man in diesen Wasser, so stellt es sich in der

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 2043.

aus der Figur ersichtlichen Weise mit dem Quecksilber in A in's Gleichgewicht. Es umgibt dadurch das Eudiometer seiner ganzen Länge nach und erhält das darin befindliche Gas auf seiner recht constant bleibenden Temperatur, respective ertheilt ihm diese nach Verpuffungen, Absorptionen etc. rasch wieder. In die Quecksilberwanne ist ausser dem Eudiometer noch ein zweites, als Barometer dienendes Glasrohr eingesetzt, welches zweckmässig in der abgebildeten Weise gebogen und oben auf etwa 2 *cm* erweitert ist.

Die Ablesung des Gasvolumens und -Drucks bei dem Bunsen'schen Eudiometer erfordert 4 Ablesungen. Geppert hat dieselben in folgender Weise auf 2 reducirt. An das eigentliche Eudiometer ist, wie die Figur zeigt, noch ein anderes Stück Glasrohr als Verlängerung angeschmolzen. Setzt man nun die Eudiometereintheilung auch auf dieses Röhrenstück fort und stellt man das Barometerrohr genau hinter das Eudiometer, so kann man durch dieses Verlängerungsstück hindurch den Barometermeniscus einvisiren*) und seinen Stand v an der auf dem vorderen Rohre befindlichen Theilung ablesen. Liest man nun den Quecksilberstand im Eudiometer m ab, so hat man dadurch ausser dem Volum auch den Druck des Gases, denn da sich beide Ablesungen auf dieselbe Theilung beziehen und von demselben Niveau aus gemessen sind,**) so hat man in der Differenz beider Ablesungen v—m direct den Druck des Gases. Will man auch noch die Correction für die Tension des Wasserdampfes sparen, so braucht man nur in das Vacuum des Barometers beim Füllen einen Wassertropfen zu bringen.

Die Handhabung des Apparates ist an sich leicht verständlich, sie ist dadurch sehr bequem, dass man mit Hülfe des Seiles von aussen her das Eudiometer leicht mehr oder weniger anheben und bei Absorptionen auf und ab bewegen kann.

N. W. Sokoloff***) hat ebenfalls einen neuen Apparat construirt. Die Figuren 29 und 30 veranschaulichen denselben und bedürfen wohl

---

*) Es gelingt dies wegen der sonst störenden Spiegelung nur dann gut, wenn das obere Röhrenstück mit Wasser gefüllt ist. Um dies zu erreichen, ist in dasselbe eine kleine seitliche Oeffnung gemacht. Durch diese führt man zweckmässig den einen der Leitungsdrähte in die Höhe.

**) Bei der abgebildeten Anordnung des Apparates wäre ein directes Einvisiren des unteren Niveaus, also eine wirkliche Messung der Höhe der Quecksilbersäulen gar nicht ausführbar.

***) Ber. d. deutsch chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 1167.

nur einer kurzen Erklärung. Das eigentliche Eudiometer A geht in zwei Gasleitungsröhren über, von denen die eine in der Erweiterung N endigt und durch deren seitlichen Ansatz mit dem an dem Stativ G verschiebbaren Gefäss H verbunden ist. Die Communication kann aber durch Zusammenpressen des Schlauches durch die Klemme M unterbrochen werden. Das zweite Gasleitungsrohr mündet in der Quecksilberwanne J. In gleicher Höhe mit seiner Mündung befindet sich auf dem abwärts gehenden langen Schenkel die Marke K. In die Quecksilberwanne taucht auch die mit Glashahn und einem Gefäss für Absorptionsflüssigkeiten versehene Glocke L. Wenn dieselbe bis auf den Boden von J niedergedrückt wird, so berührt die Spitze des Gasleitungsrohres gerade den Glashahn. Um das eigentliche Eudiometer auf gleicher Temperatur zu halten, ist es mit dem Wasser enthaltenden Cylinder B umgeben. In demselben befinden sich noch das Thermometer C, der Rührstock E und auf seinem Deckel die Klemmschrauben F, von denen die Drähte D bis in's Eudiometer führen. Das Eudiometer, die Quecksilberwanne J und der Cylinder B sind in das Postament aus Gusseisen eingekittet.

Fig. 29

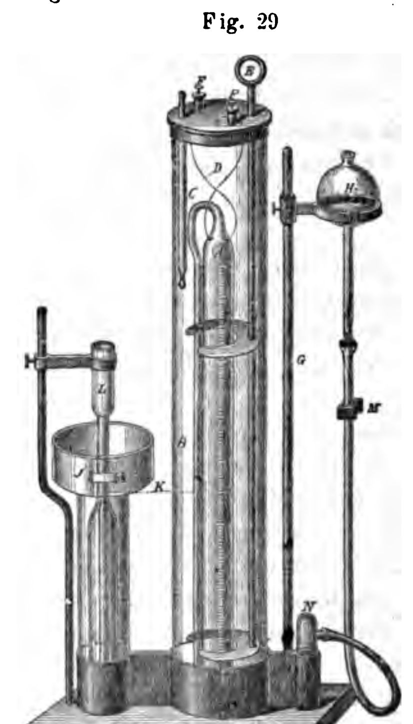
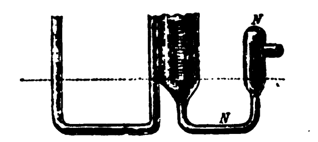


Fig. 30.



Ueber die Handhabung sei nur bemerkt, dass das zu analysirende Gas zuerst in die Glocke L gebracht und dann durch Senken von H in das vorher ganz mit Quecksilber gefüllte Eudiometer gesaugt wird um dort gemessen, eventuell verpufft*) und wieder gemessen zu werden.

*) Die Explosion soll das Eudiometer sehr gut aushalten; während des Verpuffens muss die Klemme M geöffnet sein.

Absorptionen werden in der Glocke L ausgeführt, in welche man das Absorptionsmittel aus dem Becher einfliessen lässt. Das Gas wird durch Heben von H nach L getrieben und nach der Absorption zum Zwecke der Messung in das Eudiometer zurückgesaugt. Beim Messen muss immer das Quecksilber in dem engen Rohre links bei K stehen. H wird so eingestellt, dass sein Niveau dem im Eudiometer gleichsteht, das Gas also unter Atmosphärendruck gemessen wird.

J. E. Stead*) hat an dem Frankland'schen Apparate zur Gasanalyse einige Modificationen angebracht, auf die ich hier nur aufmerksam machen kann.

Edward W. Morley hat in einer Reihe von Abhandlungen**) Vorschläge zu Verbesserungen an gasanalytischen Apparaten und Methoden gemacht, die hauptsächlich eine Erhöhung der Genauigkeit bezwecken. Ich kann hier nur auf zwei dieser Vorschläge etwas näher eingehen.

Zum Messen der Gasmenge bedient sich Morley einer auf das Eudiometerrohr eingeätzten Theilung in halbe Millimeter. Dieselbe wird mit Hülfe eines Mikroskops, das mit einem Mikrometermaassstab versehen ist, abgelesen und zwar so, dass man zuerst die Theilung auf dem Eudiometer scharf einstellt, sich merkt welche Theilstriche derselben mit bestimmten Theilstrichen des Mikrometermaassstabes coincidiren und dann durch horizontale Verschiebung des Mikroskops die Quecksilberkuppe scharf in's Gesichtsfeld bringt. Man kann nun an dem Mikrometer ablesen, um wie viel Theilstriche die Quecksilberkuppe höher oder tiefer liegt als der vorher notirte Punkt der Eudiometertheilung.

Bei der Reduction der bei beliebiger Temperatur gemessenen Gase pflegt man gewöhnlich den wirklichen Ausdehnungscoëfficienten der Luft zu benutzen und muss dann noch besondere Correctionen vornehmen für die cubische Ausdehnung des Eudiometers, für die lineare des Maassstabes und für den Unterschied der Grade des Quecksilber- und Luftthermometers. Morley empfiehlt die Correctionstabellen so einzurichten, dass man alle diese Correctionen auf einmal vornehmen kann. Man erhält den betreffenden Coëfficienten für jede Temperatur am einfachsten, wenn man ein bestimmtes Luftvolumen bei 0° genau misst, es dann

*) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen **29**, 581; durch Chem. Centralblatt [3. F.] **12**, 581.

) Chem. News **45, 245; 246; 258; 259 und 273.

auf 10°, 20°, 30° etc. erhitzt und wieder misst und nun die so erhaltenen scheinbaren Volumina durch das Volumen bei 0° dividirt. Diese und die dazwischen liegenden, durch Interpoliren gefundenen Coëfficienten, oder noch bequemer die fünfstelligen Logarithmen dieser Coëfficienten, stellt man in Tabellenform zusammen. Statt sich einer besonderen Tabelle zu bedienen, kann man auch diese Logarithmen neben die Scala des Thermometers aufschreiben, so dass man ohne weiteres diese Zahl ablesen kann.

Arthur H. Elliot*) hat einen Apparat zur Absorptionsgasanalyse angegeben, der eine allerdings wesentliche Modification der Raoult'schen Gasbürette**) ist. Der Verfasser benutzt nämlich nicht zum Messen und zum Behandeln mit Reagentien dasselbe Rohr, sondern für jede dieser Operationen ein anderes. Das Absorptionsrohr ist ganz wie die Raoult'sche Bürette, nur ohne Theilung. An dasselbe ist oben unter dem Glashahn ein seitliches Capillarrohr angeschmolzen, welches zu dem Messrohre führt. Ein Glashahn ermöglicht die beiden Röhren von einander abzuschliessen oder mit einander in Verbindung zu setzen. An den unteren Enden sind beide Röhren durch Kautschukschläuche mit je einem Niveaugefäss verbunden.***) Der Trichter auf dem Absorptionsrohr kann abgenommen werden und man kann dann den Ansatz des oberen Hahnes mit dem Gaszuleitungsrohre verbinden.

Durch geeignete Stellung der Niveaugefässe ist es nun leicht in den ganz mit Wasser gefüllten Apparat Gas einzusaugen und dies dann beliebig aus einem Rohr in das andere überzuführen. Das Absorptionsrohr kann auf diese Weise viel leichter ohne Gasverlust von dem alten Absorptionsmittel befreit und mit einem anderen gefüllt werden, als dies bei der Raoult'schen Bürette geschehen kann. Der Apparat hat, wie man sieht, in vieler Hinsicht Aehnlichkeit mit dem von Orsat, nur sind die verschiedenen, stets gefüllten Absorptionsgefässe durch ein immer neu zu füllendes ersetzt, wodurch natürlich der Apparat als solcher einfacher, handlicher und dauerhafter wird. †)

*) Chem. News **44**, 289.

) Vergl. diese Zeitschrift **17, 330.

***) Um die Absorptionsröhre bald mit der freien Luft, bald mit dem Niveaugefäss verbinden zu können ist der untere Hahn derselben ein Zweiweghahn.

†) Dagegen verliert man den Vortheil den grössere Mengen wieder[illegible] gebrauchter Absorptionsmittel haben s. u. Hempel p. 413.

Den Orsat'schen Apparat selbst hat G. Lunge*) so umgeändert, dass er auch eine Bestimmung des Wasserstoffs gestattet. Er hat nämlich ausser den drei zur Absorption von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff dienenden U förmigen Absorptionsgefässen**) noch ein eben solches, mit Wasser zu füllendes angebracht. Dasselbe ist mit dem Hahnrohre nicht durch ein einfaches Verticalrohr, sondern durch zwei mit einem Kautschukschlauch verbundene, zusammen ein horizontales U bildende Capillarröhrchen verbunden. In dem einen derselben befindet sich ein kleines Schnürchen Palladiumasbest (nach Winkler). Diese Stelle des Rohres kann durch ein kleines Spirituslämpchen erhitzt werden. Nachdem die anderen Bestandtheile durch Absorption auf gewöhnlichem Wege ermittelt sind, saugt man zu dem Gasrest noch so viel Luft, dass das Gesammtvolumen nahezu 100 *cc* beträgt.***) Nun erhitzt man den Palladiumasbest ein wenig und treibt das Gasgemisch durch die Capillare nach dem mit Wasser gefüllten U-Rohre. Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff erfolgt sehr rasch und leicht. Man kann, wenn alles Gas die Palladiumschicht passirt hat, sofort wieder zurücksaugen, die Volumabnahme messen und daraus die Wasserstoffmenge berechnen.

Einen Apparat für technische Gasanalysen hat L. Pszczolka†) aus zwei Büretten und einem U förmig gebogenen Glasrohre zusammengesetzt. Fig. 31 zeigt die Anordnung. In der Bürette a wird das zu analysirende Gas über Wasser aufgefangen. Die Bürette b ist mit dem U förmigen Glasrohr durch den Kautschukschlauch g verbunden; letzterer kann durch die Klemme k geschlossen werden. Dieser Theil des Apparates††) dient zum Einführen der Absorptionsmittel. Man füllt ihn so, dass das U-Rohr und der Kautschukschlauch keine Luft mehr enthalten, schliesst die Klemme und führt jetzt das U-Rohr durch das Wasser in die mit dem Gas gefüllte Bürette bis seine Spitze fast den

*) Chemikerzeitung **6**, 262. Vom Verfasser eingesandt.

) Siehe diese Zeitschrift **19, Tafel II Fig. 5.

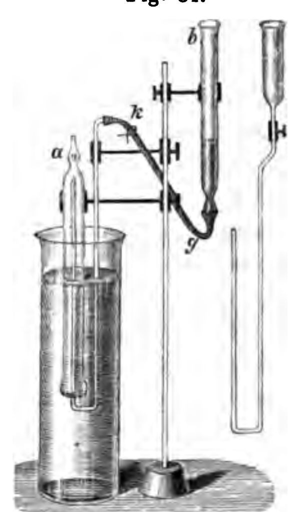
***) Bei Anwesenheit von viel Wasserstoff z. B. bei der Analyse von Wassergas muss man Sauerstoff anwenden, oder eventuell nach der ersten Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nochmals Luft einsaugen und das Verfahren wiederholen.

†) Dingler's polyt. Journal **244**, 209.

††) Den man auch in der separat abgebildeten Weise ganz aus Glas herstellen kann, und bei dem natürlich die Eintheilung der Bürette b ganz überflüssig ist.

Hahn von a erreicht. Dabei achtet man sorgfältig darauf, dass man die Wände von a nicht berührt und mit dem Absorptionsmittel benetzt. Steht b nun genügend hoch und öffnet man k vorsichtig, so fliesst jetzt das Absorptionsmittel langsam an dem U-Rohre herab und wirkt auf das Gas ein. Vermindert sich dessen Volum nicht mehr, so entfernt man das U-Rohr, bringt das Gas unter Atmosphärendruck und misst es. Man kann auf diese Weise der Reihe nach verschiedene Absorptionsmittel anwenden, nur muss man sich hüten dieselben mit der Bürettenwandung in directe Berührung zu bringen, oder muss, wenn dies doch geschehen ist, durch das U-Rohr reines Wasser an die Wandungen fliessen lassen und diese so abspülen. Will man ausser Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd auch noch die Kohlenwasserstoffe bestimmen, so bringt man etwas reine Luft in die Bürette a, verbindet sie mit dem von R. Fresenius*) angegebenen Verbrennungsapparate und treibt nach Oeffnen des Hahnes das Gas allmählich durch Tieferstellen von a und durch Lufteinleiten in diesen Apparat hinüber.

Fig. 31.



Weitere Apparate zur Gasanalyse haben G. Lunge**) und Hermann Schellhammer***) angegeben. Im Princip stimmen die beiden sehr nahe überein, nur sind die Absorptionsgefässe bei Schellhammer von etwas anderer Form als bei Lunge, auf dessen Apparat ich etwas näher eingehen will. Fig. 32 stellt den Apparat dar, er besteht aus dem zum Messen und zu Verpuffungen bestimmten Eudiometer m das mit dem Rohre l zusammen ein U förmiges Rohr bildet und mit den Hähnen n, o und p, sowie mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehen ist. Das Gas wird durch eine bei n eingefügte capillare Gasleitungsröhre in den Schenkel m gebracht, dort gemessen und

*) Diese Zeitschrift **3**, 339.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14, 2188; vom Verfasser eingesandt.

***) Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen **30**, 214; durch Chemisches Centralblatt [3. F.] **13**, 424.

zum Zwecke der Absorption in die bei p angefügte Gaspipette übergeführt. Diesem Apparat hat Lunge die aus der Figur ersichtliche, von der bisher üblichen etwas abweichende Form gegeben. Beim Gebrauche füllt er die Pipette zuerst ganz mit Quecksilber und füllt dann das Absorptionsmittel durch die Röhre g in die Kugel e, wobei um hierfür Raum zu schaffen durch i Quecksilber abgelassen wird. Hierauf verbindet man f mit Hülfe von h und r mit dem Eudiometer und drückt durch Aufgiessen von Quecksilber in l das Gas herüber. Nach der Absorption saugt man das Gas nur so weit zurück, dass das Absorptionsmittel nur bis in den horizontalen Theil von r gelangt. Man vernachlässigt dabei allerdings eine minimale Gasmenge, erhält aber die Eudiometerröhre völlig rein. Zur Anwendung fester Absorptionsmittel gibt der Verfasser seiner Gaspipette die in Fig. 33 besonders abgebildete Gestalt.

Fig. 32.

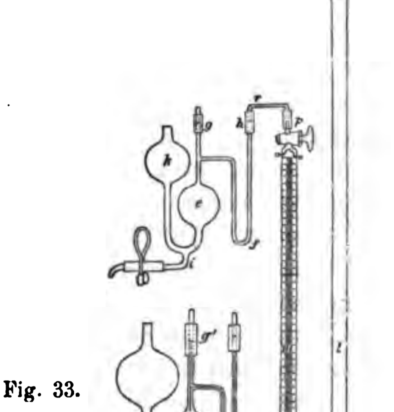


Fig. 33.

Lunge bediente sich dieses gasanalytischen Apparates namentlich auch zu den Bestimmungen des Stickoxyduls bei seiner Arbeit über die Einwirkung von schwefliger Säure und Stickoxydul auf einander. Die Bestimmung dieses letzteren Körpers nahm er in der Weise vor, dass er die anderen Körper, Säuren, Sauerstoff und wenn nöthig auch Stickoxyd, durch feste oder geringe Mengen flüssiger Absorptionsmittel wegnahm und aus dem Rest das Stickoxydul mit Hülfe von luftfreiem Alkohol absorbirte.

W. Hempel*) bestimmt das Stickoxydul durch Verpuffen mit Wasserstoff in dem in seinen »Neuen Methoden zur Analyse der Gase« p. 127 abgebildeten Apparate, an welchem er nur noch am unteren Ende der getheilten Röhre einen Kautschukschlauch mit Niveaugefäss

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 903.

angebracht hat. Die Volumabnahme ergibt dann die Menge des vorhandenen Stickoxyduls und zwar, wie die angeführten Belege zeigen, mit recht befriedigender Genauigkeit.

An diese Arbeit schliesst Hempel*) noch einige Bemerkungen über das Verhalten der Gase zu Absorptionsmitteln und zu Kautschuk. Er weist darauf hin, dass bei Anwendung flüssiger Absorptionsmittel bekanntlich auch von den Gasen, die man im einzelnen Falle unabsorbirt behalten will, immer etwas zurückgehalten wird, so dass man die Absorptionsmittel eigentlich mit diesen Gasen sättigen müsste. Diese Bedingung wird bei der wiederholten Anwendung derselben Flüssigkeitsmenge (wie es bei den Gaspipetten der Fall ist) zu Analysen von Gasgemischen gleicher, oder unter einander ähnlicher Art ganz von selbst erreicht, so dass nach einmaligem Gebrauche jede Flüssigkeit nur noch das Gas aufnimmt, für dass sie als Absorptionsmittel dient.

Hinsichtlich des Kautschuks bestätigt der Verfasser die auch sonst schon beobachtete Thatsache, dass Kautschuk auf seiner Oberfläche Gase zurückhält und, wenn man ihn dann in Berührung mit einem anderen Gase bringt, wieder abgibt, so dass das andere Gas auf diese Weise verunreinigt wird. Für ganz genaue Analysen von Gasen ist deshalb ein Durchleiten von Gasen durch Kautschukschläuche zu vermeiden und es sind Apparate mit lauter Glasschliffverbindungen anzuwenden. Wird aber nicht die alleräusserste Genauigkeit verlangt, so kann man nach wie vor die bequemere Kautschukverbindung benutzen. Dagegen hält es Hempel für gänzlich unstatthaft reine Gase in Kautschukbehältern aufzubewahren, da sie bei der längeren Berührung mit der grossen Oberfläche nicht unerhebliche Verunreinigungen erleiden.

H. v. Jüptner**) gibt eine Anzahl von Formeln zu Berechnungen bei Absorptions- und Verbrennungsanalysen, auf die ich hier nur aufmerksam machen kann, und stellt in einer weiteren Abhandlung die verschiedenen Fehlerquellen zusammen, die bei der Bestimmung des Kohlenoxyds durch Absorption mit Kupferchlorür zu beachten sind. Namentlich wichtig ist, dass das Kohlenoxyd leicht nicht ganz vollständig absorbirt wird, weshalb v. Jüptner, der sich einer etwas modificirten Bunte'schen Gasbürette bedient, vorschlägt nach der Messung das Gas nochmals mit einer neuen Menge Kupferchlorürlösung zu be-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 910 und 912.

) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen **30, 594, 595 u. 596. — Chemisches Centralblatt [3. F.] **13**, 820, 821 und 822.

handeln. Die Messung des Gasvolumens nach der Absorption kann ausserdem auch noch durch die Säure- respective Ammoniakdämpfe der Kupferchlorürlösung beeinträchtigt werden. Der Verfasser schlägt deshalb vor durch Auswaschen der Bürette mit Wasser zuerst das Absorptionsmittel völlig zu entfernen ehe man misst.

J. Riban*) macht darauf aufmerksam, dass der Phosphorwasserstoff mit Kupferchlorür eine krystallisirende Verbindung liefert, und dass er in Folge dessen von einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür leicht und vollständig absorbirt wird, so dass man ihn mit Hülfe dieses Reagens' in Gasgemischen bestimmen kann.

H. Hassenpflug**) fand bei der Analyse der Luft eines Ozokeritbergwerks, dass die ausser Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff vorhandenen Gase sich in zwei Gruppen theilen liessen, indem nämlich ein Theil derselben sich in dem bei 195—200° siedenden Antheile des Petroleums löste, ein anderer davon nicht absorbirt wurde. Er benannte die erste Gruppe mit dem Collectivnamen Benzindampf, die zweite führte er als »Grubengas« auf. Der Verfasser ist der Ansicht, dass sich möglicherweise ein derartiges Mineralöl mit Erfolg zur Absorption von schweren Kohlenwasserstoffen allgemeiner in der Gasanalyse anwenden liesse.

Heizapparate für den Laboratoriumsgebrauch und zwar sowohl zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen, als auch zur Erhaltung niedrigerer möglichst gleichmässiger Temperaturen hat J. A. Kaiser***) construirt.

1) Der Glühofen für Gasfeuerung beruht in vieler Hinsicht auf denselben Principien wie der Perrot'sche Ofen †) und hat andererseits auch manche Aehnlichkeit mit dem einfachen Hempel'schen Gasofen ††). Da die Details sowie die besonderen Vorzüge der Construction sich nur aus der eingehenden Beschreibung im Original erkennen lassen, so beschränke ich mich hier darauf, die Principien, auf welche die Einrichtung des Ofens basirt ist, anzugeben.

Die Form der Thontheile ist eine solche, dass die Lampenflamme zunächst von einem kleinen Zugconus umgeben ist, der dann in den inneren, zur Aufnahme des Tiegels bestimmten Raum übergeht. Die

*) Bulletin de la société chimique de Paris **31**, 385.

) Repertorium der analyt. Chemie **2, 49.

***) Wissenschaftliche Beigabe zum Programm der St. Galler Kantonsschule 1882. Vom Verfasser eingesandt.

†) Vergl. diese Zeitschrift **6**, 109 und 434.

††) Diese Zeitschrift **16**, 454.

Gestalt desselben ist der eines Tiegels nachgebildet, so dass die Thonwandungen überall ungefähr gleich weit von dem in einem Platindrahtdreieck aufgehängten Tiegel abstehen und demnach die Hitze möglichst gleichmässig auf denselben concentriren. Um diesen inneren Raum herum befindet sich ein doppelter Mantelraum, den die Verbrennungsgase passiren müssen ehe sie in den aus Weissblech bestehenden, etwa 1,4 *m* hohen Schornstein gelangen. Durch diese Umspülung mit den heissen Gasen wird einerseits die Wärme der Flammengase sehr vollständig ausgenutzt und andererseits die Abkühlung durch die äussere Luft, von dem inneren eigentlichen Glühraume fast völlig abgehalten. Der Gasbrenner ist ebenfalls eigens construirt und zwar so, dass die Flamme selbst erheblich viel mehr Luft ansaugt als bei einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner. Der Verfasser erreicht dies dadurch, dass er den Gaszutritt nicht aus 3 Schlitzen, sondern aus einer centralen, kreisförmigen Oeffnung erfolgen lässt*), dadurch, dass er den Mischraum bedeutend vergrössert und dass er dabei gleichzeitig noch Luftzutrittsöffnungen schafft, indem er auf das eigentliche Mischrohr ein etwas weiteres, cylindrisches Rohr aufsetzt, an dessen unterem Ende zwischen dem inneren und äusseren Rohre dann 4 Canäle entstehen, durch welche Luft angesaugt wird.

Die Leistungen des Ofens sollen sehr ausgezeichnet sein, indem es mit demselben gelingt Silber, Gold und Kupfer zu schmelzen und Marmor, ja sogar Strontianit, kaustisch zu brennen.

2) Der Ofen für geschlossene eiserne Röhren zum Erhitzen von Substanzen bei hohem Druck, besteht aus 3 concentrischen Cylindern von ungleicher Länge, so dass die äusseren auch länger sind als die inneren und demnach der innerste Raum von 2 Mantelräumen auf allen Seiten umgeben ist. In dem inneren Mantelraum circuliren die Flammengase, die aus dem in eine horizontale Brennerröhre**) endigenden Bunsen'schen Brenner stammen.

In dem inneren Cylinder befinden sich die von dem Verfasser statt der zugeschmolzenen Glasröhren benutzten zugeschraubten Eisenröhren. Am besten eignen sich dazu gebrauchte Flintenläufe, die auf beiden Seiten fest verschraubt werden können. Natürlich können sie nur da

*) Wie dies z. B. Stöckmann (diese Zeitschrift **18**, 27) auch schon vorgeschlagen hat, worauf sich der Verfasser bezieht.

) Aehnlich der bei dem Kariof'schen Ofen angewandten, vergl. diese Zeitschrift **20, 553.

angewandt werden, wo die zu erhitzende Substanz das Eisen nicht angreift, ebenso räth Kaiser auf's Entschiedenste, dann Glasröhren anzuwenden, wenn man die Menge und die Spannung der auftretenden Gase oder Dämpfe nicht vorher genau kennt, da die Eisenröhren zwar einen erheblich grösseren Druck aushalten, als Glasröhren (und darin liegt eben auch ihr Vortheil), aber — wenn sie explodiren — darum auch viel grösseren Schaden anrichten können. Auch bei diesem Apparate muss ich bezüglich der Einzelheiten, namentlich der sehr zweckmässigen Art, wie die Schornsteine, der Thermoregulator, sowie die Thermometer angebracht sind, auf das Original verweisen.

3) Die Abdampf- und Trockenvorrichtungen mit Luft-, Wasser- oder Spiritusbad sind im allgemeinen doppelwandige Trockenschränke cylindrischer Form, deren Mantelraum mit Luft, Wasser oder Spiritus angefüllt ist und bei denen für eine möglichst gleichmässige Erhitzung Sorge getragen ist, was speciell bei den Luftbädern durch eine eigenthümliche Construction des Brenners und der Bodenplatte, sowie durch Anwendung eines Thermoregulators erreicht ist. Der innere Raum, in welchen die zu trocknenden oder abzudampfenden Körper eingesetzt werden, geht in einen Schornstein über, in welchen auch die Flammengase eingeführt werden, so dass ein lebhaftes Ansaugen von Luft und damit von entstandenen Wasserdämpfen veranlasst wird. Die zum Ersatz nothwendige neue Luft wird durch mehrere Röhren in den inneren Raum eingeführt und kann direct über die abzudampfende Flüssigkeitsschicht geleitet werden, so dass durch den Luftstrom ein rascheres Verdampfen bewirkt wird. Die vielfach sehr sinnreichen Einzeleinrichtungen der Apparate lassen sich im Auszuge nicht beschreiben, ich muss deshalb hinsichtlich derselben auf das Original verweisen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen. C. Luckow*) hat angegeben, dass aus den Lösungen der Silbersalze in Ammon oder kohlensaurem Ammon das Silber sich unter der Einwirkung des Stromes sehr voluminös am negativen Pol abscheidet, während sich am

*) Diese Zeitschrift **19**, 15.

positiven Pol etwas Hyperoxyd bildet, welches jedoch bald zu metallischem Silber reducirt wird.

Jean Krutwig*) theilt nun mit, dass auch aus ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von schwefelsaurem Ammon das Silber elektrolytisch in einer zum Wägen geeigneten Form niedergeschlagen werden kann**), wenn man anfangs nur einen Strom wirken lässt, welcher höchstens 150 *cc* Knallgas in der Stunde liefert, und erst nach einer halben Stunde den Strom soweit verstärkt, dass er nun 300 *cc* Knallgas in der Stunde ergeben würde. Nach zwei Stunden soll die Fällung von 0,1 *g* Silber beendet sein.

Man wäscht mit heissem Wasser aus, indem man das Wasser langsam in die als negative Elektrode dienende Platinschale giesst und auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach den Angaben des Verfassers waren die Resultate zufriedenstellend, gewöhnlich etwas — 0,2 bis 0,6 % — zu hoch.

Zur Trennung des Eisens von Mangan haben Classen und von Reis***) vorgeschrieben, die Doppelsalze der Oxalate mit oxalsaurem Ammon der Einwirkung des Stromes zu unterwerfen. Alex. Classen†) theilt neuerdings mit, dass man die Abscheidung des Eisens beschleunigen könne, wenn man zur Bildung der Doppelsalze statt oxalsauren Ammons ein Gemenge von oxalsaurem Kali und oxalsaurem Ammon anwendet. Man führt zunächst die Metalle durch Zusatz einer Lösung von oxalsaurem Kali (1 : 3) in die löslichen Kaliumdoppelverbindungen über und fügt dann soviel oxalsaures Ammon hinzu, dass die Menge des letzteren die 6—7 fache Menge der berechneten Oxyde beträgt.

Der Verfasser empfiehlt es als vortheilhaft, die Zersetzung bei einer Entfernung der beiden Elektroden von etwa 3 *cm* mit 2 Bunsen'schen Elementen einzuleiten und, sobald sich Mangansuperoxyd ausscheidet, den Strom durch Einschalten von 1—2 Elementen zu verstärken††).

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **15**, 1267.

) Hinsichtlich der elektrolytischen Abscheidung des Silbers in zur Wägung geeigneter Form aus saurer Lösung vergleiche H. Fresenius und F. Bergmann, diese Zeitschrift **19, 324.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14**, 1622. — Diese Zeitschrift **21**, 257.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14**, 2771; vom Verfasser eingesandt.

††) Es soll gelingen, 1 *g* metallisches Eisen in circa $1^1/_2$ Stunden zu fällen.

Die Bestimmung des Mangans nimmt Classen neuerdings so vor, dass er nach beendeter Reduction des Eisens die überstehende Flüssigkeit abgiesst*), zur Zersetzung des durch die Elektrolyse gebildeten sauren kohlensauren Ammons nach Zusatz von Natronlauge kocht, kohlensaures Natron und schliesslich einige Cubikcentimeter unterchlorigsaures Natron zufügt**). Das Mangansuperoxydhydrat setzt sich rasch zu Boden, wird sofort abfiltrirt und mit heissem Wasser, das etwas salpetersaures Ammon enthält, ausgewaschen; der Niederschlag wird als Manganoxyduloxyd gewogen***).

Die Trennung von Eisen, Mangan und Phosphorsäure führt Classen so aus, dass er zunächst, wie oben beschrieben, Eisen von Mangan elektrolytisch trennt, letzteres als Superoxyd fällt und in dem Filtrate nach Ansäuern mit Salzsäure†) die Phosphorsäure in gewohnter Weise bestimmt.

Zur Bestimmung des Phosphors im Roheisen soll es nach den Versuchen des Verfassers zweckmässig sein, nicht mehr als 2 *g* anzuwenden, da dann die Fällung in etwa 2 Stunden beendet ist, während grössere Mengen in Folge der schlechten Stromleitung des Eisens mehr Zeit — 4 *g* Eisen z. B. 6—7 Stunden — erfordern. Ist man bei ganz geringem Gehalt an Phosphorsäure gezwungen, mehr als 2 *g* Roheisen in Arbeit zu nehmen, so theilt man die Lösung ein und elektrolysirt die einzelnen, entsprechende Eisenmengen enthaltenden Antheile nach einander, nachdem man zuvor die Nitrate durch Abdampfen mit Salzsäure in Chloride übergeführt und diese durch Zusatz von möglichst wenig Salzsäure in Lösung gebracht hat.

Ich lasse die Originalzahlen zweier Belegreihen folgen:

1. Trennung in schwefelsaurer Lösung.

	Angewandt:	
Eisen.	Mangan.	Phosphorsäure.
0,2295 *g*	0.03045 *g*	0,03730 *g*

*) Haftet etwas Mangansuperoxyd an der positiven Elektrode fest, so bringt man die Elektrode in eine Schale, löst das Superoxyd in wenig Salzsäure, übersättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und vereinigt sie mit der Hauptlösung.

**) Ein Ueberschuss an unterchlorigsaurem Natron ist zu vermeiden, da sonst Mangansuperoxyd in Lösung geht.

***) Vergl. hierzu R. Fresenius, diese Zeitschrift **11**, 295.

†) Unterlässt man das Ansäuern, so scheiden sich mit der phosphorsauren Ammon-Magnesia Krystalle von saurem kohlensaurem Kali-Ammon aus, welche

Gefunden:

Eisen.	Mangan.	Phosphorsäure.
0,2290 *g*	0,03062 *g*	0,03752 *g*
0,2290 «	0,03026 «	0,03779 «
0,2290 «	0,03048 «	0,03708 «
0,2290 «	0,03026 «	0,03708 «

2. Trennung in salzsaurer Lösung.

Angewandt:

Eisen.	Mangan.	Phosphorsäure.
0,2110 *g*	0,0731 *g*	0,03730 *g*

Gefunden:

Eisen.	Mangan.	Phosphorsäure.
0,2110 *g*	0,0731 *g*	0,03662 *g*
0,2110 «	0,0727 «	0,03662 «
0,2110 «	0,0731 «	0,03708 «
0,2110 «	0,0724 «	0,03708 «

Will man neben Eisen und Mangan, wie in Eisenerzen, die Schwefelsäure bestimmen, so kann man gleichfalls aus den oxalsauren Doppelsalzen Eisen und Mangan elektrolytisch abscheiden und im Filtrate direct, ohne vorher die letzten Reste von Mangan mit unterchlorigsaurem Natron zu beseitigen, nach Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällen.

Auch die Trennung von Eisen, Mangan und Thonerde lässt sich in ganz derselben Weise wie die von Eisen und Mangan ausführen; die Thonerde findet sich in der vom Mangansuperoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit. Es ist hierbei zu beachten, dass man den Strom nicht länger wirken lässt, als bis alles Eisen reducirt ist, da sich sonst Thonerde leicht auf das Eisen festsetzt und so nochmaliges Lösen in Oxalsäure, Neutralisiren mit Ammon und auf's Neue elektrolytische Abscheidung bedingt.

Die Trennung des Eisens von Chrom gelingt auf elektrolytischem Wege, indem sich aus der oxalsaures Eisenoxyd-Ammon und oxalsaures Chromoxyd-Ammon enthaltenden Lösung zuerst das Eisen als Metall niederschlägt und dann das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt wird.

---

durch nachheriges Auswaschen mit verdünntem Ammoniak sich nicht wieder entfernen lassen.

S i n d E i s e n, M a n g a n, C h r o m u n d T h o n e r d e z u t r e n n e n, so lässt man auf die oxalsauren Ammondoppelsalze so lange den Strom wirken, bis die Umwandlung des Chromoxyds in Chromsäure beendet ist, giesst dann die Flüssigkeit ab, kocht zur Zersetzung des sauren kohlensauren Ammons, fällt heiss mit Natronlauge und fügt wenige Cubikcentimeter unterchlorigsaures Natron hinzu. Der Manganniederschlag enthält stets etwas Chrom beigemengt. Man löst ihn deshalb nach dem Abfiltriren in Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Natronlauge und unterchlorigsaurem Natron. Die vereinigten, vom Mangansuperoxydhydrat getrennten Filtrate versetzt man mit Chlorammonium im Ueberschuss und kocht, bis alle Thonerde gefällt ist. Das Filtrat enthält dann die ganze Menge des Chroms als Chromsäure.

Bei der Elektrolyse von Flüssigkeiten, welche N i c k e l u n d M a n g a n als oxalsaure Doppelsalze*) gelöst enthalten, fällt zuerst das Nickel als Metall und dann das Mangan als Superoxyd. Die Abscheidung des Nickels geht sehr rasch von Statten; das ausgeschiedene Metall haftet fest auf der Elektrode. Zur Bestimmung des Mangans in der abgegossenen Flüssigkeit verfährt man in bekannter Weise. D i e T r e n n u n g d e s K o b a l t s, Z i n k s**), K u p f e r s, W i s m u t h s u n d C a d m i u m s v o n M a n g a n geschieht genau ebenso, wie die Trennung des Nickels von Mangan.

D i e T r e n n u n g d e s E i s e n s v o n d e r B e r y l l e r d e gelingt mit Hülfe des galvanischen Stromes, wenn man mittelst oxalsauren Ammons — ohne Anwendung von oxalsaurem Kali — lösliche Doppelverbindungen herstellt, einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon hinzufügt und das Eisen durch einen schwachen Strom***) ausscheidet.

Z u r T r e n n u n g v o n E i s e n, B e r y l l e r d e u n d T h o n e r d e verfährt man genau in derselben Weise. Ist das Eisen reducirt, so giesst man die Flüssigkeit in eine andere Platinschale und setzt die

---

*) Man bildet dieselben, indem man zunächst oxalsaures Kali, dann oxalsaures Ammon im Ueberschuss hinzufügt.

**) Das Zink haftet nicht so fest auf der Elektrode wie das Nickel oder Kobalt und muss daher das Auswaschen mit einiger Vorsicht vorgenommen werden.

***) Starke Ströme müssen vermieden werden, da sich bei Anwendung derselben die Flüssigkeit erhitzen und hierdurch eine Zersetzung des entstandenen sauren kohlensauren Ammons, welches die Beryllerde in Lösung hält, eintreten würde.

Elektrolyse fort, bis alle Thonerde gefällt ist *). Aus dem Filtrate wird die Beryllerde durch Kochen niedergeschlagen.

Die Trennung des Eisens von der Zirkonerde und des Eisens von Vanadin wird wie die des Eisens von der Beryllerde ausgeführt.

Die mitgetheilten Beleganalysen müssen als durchaus zufriedenstellend bezeichnet werden.

Eine Methode zur quantitativen Trennung des Kalis und Natrons von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia in Silicaten, welche sich aber auch auf kieselsäurefreie Substanzen anwenden lässt, gründet W. Knop**) auf das Verhalten der Kieselfluoralkalimetalle, und zwar kommen folgende Eigenschaften derselben in Betracht.

Wendet man zum Auflösen eines kieselsäurereichen Minerals eine Mischung von einem Drittel rauchender Salzsäure und zwei Dritteln Fluorwasserstoffsäure an, so löst sich während des Abdampfens einmal Alles zu einer klaren Flüssigkeit, allein bei weiterem Abdampfen entweicht Salzsäure, und es stellen sich neben den Chloriden des Eisens, Aluminiums, Calciums und Magnesiums die Kieselfluoralkalimetalle wieder her.

Enthält ferner ein Silicat eine seinem Gehalt an Alkalimetallen gleiche Menge Silicium oder setzt man, wenn der Gehalt an Silicium geringer ist oder ganz fehlt, zu der in 10 bis 20 *cc* Wasser und einigen Cubikcentimetern Salzsäure gelösten Substanz eine entsprechende Menge Kieselsäure***), so kann man durch Uebergiessen mit dem erforderlichen Quantum rauchender Fluorwasserstoffsäure und Abdunsten die Alkalimetalle vollständig in Fluorsiliciumverbindungen überführen.

Die Kieselfluoralkalimetalle sind in einer mit Salzsäure stark angesäuerten Mischung von Aether und absolutem Alkohol vollständig unlöslich. Man kann daher aus salzsaurer Lösung durch Zufügen von Aether und absolutem Alkohol die Kieselfluoralkalimetalle in der Form eines krystallinischen Niederschlags fällen †); sind aber in der salzsauren

*) Rathsam ist es, die erhaltene Thonerde nochmals zu lösen und die Elektrolyse zu wiederholen.

) Ber. d. math.-phys. Klasse der königl. Sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften 1882, p. 21; Chem. Centralbl. [3 F.] **13, 347; vom Verfasser eingesandt.

***) Als Kieselsäure verwendet man solche, wie sie bei der quantitativen Analyse von Silicaten erhalten wird, oder gepulverten, klaren Bergkrystall.

†) Häufig ziehen sich auch die auf diese Weise abgeschiedenen Kieselfluoralkalimetalle auf dem Boden des Gefässes zu einer gallertartigen Membran zusammen.

Lösung ausserdem die Chloride des Eisens, Aluminiums, Calciums und Magnesiums enthalten, so scheiden sich die Kieselfluoralkalimetalle nicht in reinem Zustande ab, sondern als Verbindungen von Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium mit geringen Mengen der eben genannten Metalle, welche der Hauptmenge nach als Chloride in Lösung verbleiben.

Zur Ausführung der Methode verfährt man folgendermaassen:

Die abgewogene Substanz wird in einem Platintiegel mit wenigen Cubikcentimetern Wasser und eventuell einer entsprechenden Menge Kieselsäure gemischt.

Man fügt nun die erforderliche Menge Flusssäure hinzu und dunstet alle Flüssigkeit ab. Der trockene Rückstand wird mit 2 bis 3 *cc* rauchender Salzsäure übergossen, worauf er sich leicht vom Tiegel loslöst. Man bringt ihn mit Hülfe einer Alkoholspritzflasche in ein Becherglas, verwendet zum Auswaschen des Tiegels 25, höchstens 50 *cc* absoluten Alkohol, lässt die saure Flüssigkeit einige Zeit auf den Niederschlag einwirken, fügt schliesslich 100 *cc* Aether hinzu und lässt 12 Stunden stehen.

Die ätherische Mutterlauge giesst man nun von dem Niederschlage ab und bringt die gefällten Kieselfluoralkalimetalle mit Hülfe der Alkoholspritzflasche auf das Filter. Zweckmässig benutzt man hierbei die Federfahne nur anfangs, wenn sich an den Gefässwänden Krystalle fester angesetzt haben; später aber vermeidet man die Anwendung derselben, sowie des Glasstabes, weil man mit diesen Instrumenten den Niederschlag immer von Neuem wieder auf der Innenfläche des Glases zum Anhaften bringt, während derselbe sich sehr leicht auf das Filter überführen lässt, wenn man das Becherglas geneigt über das Filter hält, jedesmal einige Cubikcentimeter Alkohol hinter den Niederschlag treibt und denselben von rückwärts her in das Filter spült.

Man wäscht das Filter oberflächlich mit absolutem Alkohol aus, d. h. nur so lange, bis die Reste der ätherischen Lauge abgelaufen sind, da der Niederschlag ja nicht rein ist, sondern immer noch einige Centigramme Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium in chemischer Verbindung enthält.

Man trocknet das Filter, nimmt den Niederschlag davon ab, verbrennt zuerst das Filter für sich ganz vollständig in einer Platinschale, bringt den Niederschlag dazu, mischt denselben mit concentrirter Schwefelsäure, lässt einige Zeit stehen, bis das Fluorkieselgas zumeist entwichen ist, und glüht nachher so weit und bei so niedriger Temperatur, dass

die Alkalien als saure schwefelsaure Salze zurückbleiben und so auf die ausgeschiedene Kieselsäure nicht zurückwirken können.

Den Rückstand in der Schale übergiesst man mit 10 bis 20 *cc* Ammoniak und dunstet zur Trockne oder wenigstens so weit ab, bis der Rückstand teigartig geworden ist. Die Masse nimmt hierbei durch Ammoniakverlust wieder eine saure Reaction an, weshalb man tropfenweise so viel starkes Ammoniak zusetzt, dass die Masse wieder durch und durch alkalisch wird und lässt nun zur vollständigen Ausscheidung des Eisenoxyds und der Thonerde eine Stunde lang stehen.

Hierauf übergiesst man die breiförmige Masse mit ungefähr 20 *cc* einer Lösung von einfach kohlensaurem Ammon*) und lässt 12 Stunden in der bedeckten Platinschale stehen.

Die Mengen Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia, welche auf diese Weise abgeschieden werden, sind so gering, dass man den entstehenden Niederschlag auf einem sehr kleinen Filter sammeln kann. Er wird mit eben derselben Lösung von einfach kohlensaurem Ammon ausgewaschen und ist durch stets vollständiges Abfliessenlassen der Waschflüssigkeit darnach zu trachten, möglichst geringe Mengen derselben zu gebrauchen.

Man setzt nun das Filtrat zunächst einige Zeit einer gelinden Wärme aus, fügt dann eine der Menge des in Lösung befindlichen schwefelsauren Ammoniaks entsprechende Quantität saures weinsteinsaures Ammoniak hinzu, dampft zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand einige Zeit im Luftbade auf eine über 100° C. liegende Temperatur. Durch den Zusatz des sauren weinsteinsauren Ammons, welchen J o s. H a z a r d zuerst angewandt hat, wird das Spritzen beim Wegglühen des schwefelsauren Ammons vermieden; denn glüht man den, wie oben angegeben, erhaltenen Rückstand anfangs sehr schwach, so bildet sich aus der Weinsteinsäure eine poröse Kohle, welche das schmelzende schwefelsaure Ammoniak aufsaugt, die Schwefelsäure bei stärkerem Glühen zu schwefliger Säure reducirt und so die Umwandlung der sauren schwefelsauren Alkalien in neutrale Salze ausserordentlich erleichtert, während sie selbst vollständig verbrennt.

Man glüht den Rückstand, bis er völlig weiss ist und wägt ihn. Hiernach löst man ihn nochmals in heissem Wasser, setzt 2 bis 3

*) Man bereitet sie durch Mischen von 180 *cc* Ammoniak von 0,92 spec. Gew. und 230 *g* anderthalbfach kohlensaurem Ammon mit so viel Wasser, dass die ganze Lösung ein Liter ausmacht.

Tropfen der Lösung von einfach kohlensaurem Ammon hinzu und lässt stehen, um zu sehen, ob sich noch einige Milligramme Eisenoxyd und Thonerde ausscheiden. Ist dieses der Fall, so trocknet man noch einmal ein. Dabei setzen sich diese nachträglichen Ausscheidungen gewöhnlich so fest an die Wand der Platinschale an, dass man beim Uebergiessen des Rückstandes mit 10 bis 20 *cc* siedendem Wasser eine klare Lösung erhält, die man in eine zweite Platinschale decantirt, in welcher man nun die Lösung eindampft, nochmals stark glüht und wägt.

Bei diesem zweiten Eintrocknen empfiehlt es sich, wenn die Salze auszukrystallisiren anfangen, und jedenfalls alles vorher zugesetzte Ammoniak wieder entwichen ist, von Neuem einige Tropfen Schwefelsäure hinzuzusetzen. Dauert auch das Glühen bis zum constanten Gewicht hierdurch etwas länger, so hat man doch den Vortheil, dass der angesäuerte Rückstand nicht verknistert, während dies bei den neutralen schwefelsauren Salzen der Fall ist.

In den mitgetheilten Beleganalysen wandte der Verfasser

0,15 *g* reines Chlorkalium und

0,15 *g* reines Chlornatrium,

ausserdem 0,2 *g* Kieselsäure und je 0,15 *g* der Chloride des Eisens, Aluminiums, Calciums und Magnesiums an.

Aus den Chloralkalien ergeben sich durch Rechnung schwefelsaure Alkalien

0,35754 *g*;

der Verfasser fand:

0,3561 *g*	0,3569 *g*
0,3566 «	0,3571 «

Zur Bestimmung des Kalis und Natrons kann man nun entweder die Schwefelsäure mit essigsaurem Baryt ausfällen, das Filtrat eindampfen, den Rückstand zur Zersetzung der essigsauren Salze glühen, das ausgezogene kohlensaure Alkali mit Salzsäure sättigen und das Kalium direct als Kaliumplatinchlorid aus der Lösung fällen u. s. w., oder die indirecte Methode anwenden.

Die letztere, welche nur noch die Bestimmung der Schwefelsäure erfordert, hält Knop für diesen Gang der Analyse passender.

Er hat deshalb die constanten Factoren, welche sich mit Hülfe der Richter'schen Gleichungen ableiten lassen, mit Zugrundelegung der Atomgewichte von Stas neu berechnet und die Formeln so zusammengezogen, dass sie eine sehr einfache Gestalt bekommen.

Setzt man:

$$\begin{aligned} Na &= 22{,}98 \\ K &= 39{,}04 \\ Ba &= 136{,}80 \\ O &= 15{,}96 \end{aligned}$$

und nennt P das erhaltene Gewicht der schwefelsauren Salze, x die darin enthaltene Menge Kali, y die zu suchende Menge Natron und S die mittelst Chlorbaryums bestimmte Schwefelsäure, welche an x + y gebunden war, so dass also:

$$1)\quad P = x + y + S$$

ist, dann erhält man durch geeignete Behandlung der Richter'schen Gleichungen:

$$2)\quad y = S \,.\, 4{,}19782 - P \,.\, 1{,}92777.$$

Um bei der Bestimmung der Schwefelsäure zu vermeiden, dass der gefällte schwefelsaure Baryt mit dem Waschwasser durch das Filter geht, empfiehlt Knop folgendermaassen zu verfahren:

Man fällt, wie üblich, die Schwefelsäure bei Siedhitze, macht den Niederschlag durch Kochen der Flüssigkeit krystallinisch, lässt Zeit zu völligem Absitzen und decantirt die klare Flüssigkeit so weit als möglich. Hiernach rührt man den Niederschlag mit dem Glasstabe vollständig auf und setzt, ohne zu erhitzen, unter stetem Umrühren, je nach der Menge der Flüssigkeit, vier bis fünf Tropfen einer Lösung von 10 *g* Benzoëharz in 200 *cc* Alkohol zu. Das sich ausscheidende Harz vereint die feinen Partikeln des gefällten schwefelsauren Baryts so sehr, dass man nun den ganzen Niederschlag ohne Weiteres auf das Filter bringen und mit siedendem Wasser in ganz kurzer Zeit vollständig auswaschen kann. Die geringe Menge Harz, welche der Niederschlag enthält, verbrennt beim Glühen desselben, ohne eine Reduction zu bewirken; zu grösserer Sicherheit kann man den geglühten Niederschlag mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure anfeuchten, scharf trocknen und nochmals glühen, um einen von der Einwirkung des Harzes oder der Filterkohle herrührenden Gewichtsverlust auszugleichen. Der Verfasser konnte nach dem so ausgeführten zweiten Glühen niemals eine Gewichtsveränderung constatiren*).

*) Die in Betracht kommende Filterasche hatte Knop so bestimmt, dass er die Asche mehrerer Filter, gleichfalls mit Schwefelsäure abgeraucht, wog.

Ein Verfahren zur Prüfung der pyrophosphorsauren Magnesia auf Reinheit theilt B. Tollens*) mit.

Sind der phosphorsauren Ammon-Magnesia basisch phosphorsaure Magnesia, basisch phosphorsaurer Kalk oder auch Kalk und Magnesia, respective die citronensauren Salze dieser Basen beigemengt, so erhält man nach dem Glühen des Niederschlags über dem Gebläse eine pyrophosphorsaure Magnesia, welche sich beim Uebergiessen mit salpetersaurem Silberoxyd in der Kälte in einigen Stunden, beim Erwärmen rasch gelb färbt.

Zur Fällung der Thonerde. Fällt man nach A. Guyard**) Thonerde mittelst Ammon bei Gegenwart von Glycerin, so schlägt sie sich nicht als Gallerte, sondern in dichten Flocken nieder, welche durch Auswaschen von der anhaftenden Salzlösung leicht befreit werden können.

Das Verhalten der essigsauren Salze des Chromoxyds, des Eisenoxyds und der Thonerde wurde von B. Reinitzer***) eingehend studirt.

Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd oder Chromchlorid mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron und kocht, so scheidet sich, gleichgültig, welchen Concentrationsgrad die Chromlösung hatte, und wie viel essigsaures Natron zugefügt wurde, auch nach stundenlangem Kochen kein Niederschlag aus. Wenn nur kurze Zeit gekocht wurde, so nimmt die Lösung nach dem Abkühlen eine violette Farbe an.

Eine so behandelte Lösung eines Chromoxydsalzes hat nun in höchst auffallender Weise ihre Eigenschaften geändert. Aetzalkalien, Ammon, Schwefelammonium, kohlensaure Alkalien und kohlensaures Ammon, phosphorsaures Natron, Aetzbaryt und kohlensaurer Baryt bewirken weder in geringer Menge, noch im Ueberschuss zugesetzt in der Kälte die geringste Trübung. Aetzkali und Natron verwandeln, ebenso wie Aetzbaryt, die Farbe der Lösung zunächst in olivengrün, dann in smaragdgrün, und schliesslich nach zwölfstündigem Stehen erstarren die Flüssigkeiten zu grünen Gallerten. Bei Zusatz von Ammon tritt eine Farbenveränderung nicht ein; nach etwa 48 Stunden aber ist die

---

*) Journ. f. Landwirthsch. **30**, 48. — Chemiker-Zeitung **6**, 385.

) The Druggist's Circular and Chemical Gazette 1880. — Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins **18, 445.

***) Monatshefte für Chemie **3**, 249.

Flüssigkeit in eine violette Gallerte verwandelt. Schwefelammonium und kohlensaures Ammon wirken in derselben Weise nach mehreren Tagen. Kocht man hingegen nach Zufügen der oben aufgeführten Reagentien, so tritt, je nach der Stärke der alkalischen Reaction, je nach der Natur des angewandten Reagens und je nach der zugesetzten Menge, sofort oder nach kurzer Zeit Fällung ein; nur das phosphorsaure Natron wirkt auch unter diesen Umständen nicht fällend.

Enthält die Lösung neben Chromoxyd Eisenoxyd und Thonerde, so ertheilt das essigsaure Chromoxyd gewissen Mengen des essigsauren Eisenoxyds und der essigsauren Thonerde dieselbe Passivität gegen die genannten Reagentien, welche sie selbst besitzt. Weder durch Erhitzen zum Sieden, noch durch Zusatz von Aetzalkalien oder Aetzammon oder deren in Betracht kommenden Salzen können gewisse Mengen essigsauren Eisenoxyds und essigsaurer Thonerde neben essigsaurem Chromoxyd nachgewiesen werden; nur Schwefelammonium macht bezüglich des Eisens in so fern eine Ausnahme, als es langsame, aber vollständige Fällung als Schwefeleisen bewirkt. Eine bestimmte Chrommenge vermag eine bestimmte Eisen- und Thonerdemenge vor der Fällung zu bewahren und zwar eine grössere Eisen- und Thonerdemenge nur dann, wenn die Chromlösung noch vor dem Zusatz der Eisen- und Thonerdelösung mit dem essigsauren Natron gekocht worden ist.

Wird die Chromlösung nur in der Kälte mit essigsaurem Natron vermischt, so ist anfänglich das Chrom schon in der Kälte durch die oben genannten Reagentien fällbar. Erst durch tagelanges Stehen nimmt die Flüssigkeit dieselbe Passivität an, wie nach dem Kochen.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass die auf der Ausfällung des Eisens und der Thonerde in Form von basisch essigsauren Salzen beruhende Trennungsmethode bei Gegenwart von Chromoxydsalzen ihre Anwendbarkeit völlig verliert.

Dass es sich hierbei nicht blos um ein spurenweises Gelöstbleiben handelt, lehrt folgender Versuch:

Man versetze 2—3 *cc* Eisenchlorid mit etwa dem gleichen oder doppelten Volumen einer Lösung von essigsaurem Natron, so dass die Flüssigkeit tief blutroth erscheint, füge 5—6 Tropfen einer concentrirten Lösung von Chromchlorid oder schwefelsaurem Chromoxyd zu und erhitze zum Sieden. Es findet dann bei dem ersten Aufkochen eine theilweise Fällung des Eisens statt, die aber nach wenigen Secunden wieder verschwindet, so dass man eine völlig klare, tief dunkelrothe

Flüssigkeit erhält, welche nach dem Erkalten durch Ammoniak nicht gefällt wird. Nimmt man eine grössere Menge von Chromoxydlösung, so wird die Farbe nach dem Kochen purpurroth.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxyduls in salzsaurer Lösung mittelst übermangansauren Kalis. N. Wiley Thomas*) theilt mit, dass man den störenden Einfluss der Salzsäure gleichfalls aufheben kann, wenn man die zu titrirende Lösung statt mit schwefelsaurem Manganoxydul, wie dies zuerst F. Kessler**) und neuerdings Clemens Zimmermann***) vorgeschlagen haben, mit Chlorblei versetzt. Er verwendet eine wässerige Lösung von Chlorblei, die im Liter 50 *g* enthält, und genügt ein Zusatz von 10 *cc* dieser Lösung bei Gegenwart von 30 *cc* Salzsäure von 1,1398 spec. Gewicht.

Ueber den Nachweis und die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Silber im Bleiglanz auf nassem Wege macht Jean Krutwig †) Mittheilungen.

Die Methode beruht auf folgender Reaction:

Natronlauge gibt bekanntlich in Bleisalzen einen im Ueberschuss von Natronlauge löslichen Niederschlag von Bleioxydhydrat; in Silbersalzen entsteht durch Natronlauge ein graubrauner Niederschlag von Silberoxyd. Fügt man aber Natronlauge zu einer Mischung von Blei- und Silbersalz, so scheidet sich ein prachtvoll gelber Niederschlag aus, welcher in Wasser und Natronlauge nicht löslich, in Ammoniak dagegen sehr leicht löslich ist.

Der Niederschlag schwärzt sich sehr schnell am Lichte; durch Ausziehen mit heisser Kalilauge von überschüssigem Bleioxydhydrat befreit, auf einer porösen Thonplatte und dann mehrere Wochen im Exsiccator getrocknet, entspricht er der Formel $PbO, AgO + 2HO$. Er kann somit als ein Salz betrachtet werden, in welchem das Bleioxydhydrat die Rolle einer Säure spielt. Krutwig bezeichnet ihn demgemäss als bleiigsaures Silberoxyd ††).

*) American chemical Journal **4**, 359.

) Poggendorff's Ann. **119, 225 u. 226. — Diese Zeitschrift **21**, 381.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 779. — Diese Zeitschrift **21**, 108.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **15**, 307 und 1264.

††) F. Wöhler (Poggendorff's Annalen **41**, 344), der denselben Niederschlag bereits früher beschrieben hat, fasst ihn auf Grund seiner Analysen als eine Verbindung von Bleioxyd und Silberoxyd nach der Formel $2PbO, AgO$ auf.

Die Reaction ist sehr empfindlich, denn bei Gegenwart eines Milligramms Silber, welches in verdünnter Lösung als salpetersaures Silberoxyd vorhanden ist, entsteht auf Zusatz weniger Tropfen einer alkalischen Bleilösung noch der charakteristische Niederschlag. Umgekehrt kann man Spuren von Blei in alkalischer Lösung durch salpetersaures Silberoxyd nachweisen.

Um das Silber im Bleiglanz zu ermitteln, schliesst der Verfasser 20—25 *g* des Bleierzes durch Schmelzen mit einem Gemisch von Weinstein, Soda und Borax in einem eisernen Tiegel auf. Das sich so ergebende Blei ist ziemlich rein und enthält neben etwas Eisen und Schwefel alles Silber des Bleierzes. Es wird mit chlorfreier, concentrirter Salpetersäure behandelt; die Lösung wird nach beendigter Reaction mit Wasser verdünnt und von dem etwa entstandenen schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt. Man fügt nun zu der Lösung einen Ueberschuss von Natronlauge und lässt einige Zeit stehen. Es setzt sich dann ein braungelber Niederschlag zu Boden. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit heissem Wasser aus bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Der Niederschlag besteht aus Bleioxydhydrat, Eisenoxydhydrat und bleiigsaurem Silberoxyd.

Handelt es sich nur um den qualitativen Nachweis des Silbers, so behandelt man den Niederschlag auf dem Filter mit mässig concentrirtem Ammoniak und dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Den verbleibenden Rückstand löst man in Salpetersäure und weist die Gegenwart von Silber nach, indem man entweder durch Zusatz von Natronlauge bleiigsaures Silberoxyd fällt oder das Blei mittelst Schwefelsäure abscheidet und im Filtrate mittelst Salzsäure auf Silber prüft.

Nach den Versuchen Krutwig's lässt sich das oben beschriebene Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung des Silbers in Bleierzen anwenden, sofern mindestens 0,01 *g* Silber zugegen ist. Man löst in letzterem Fall den aus Bleioxydhydrat, Eisenoxydhydrat und bleiigsaurem Silberoxyd bestehenden Niederschlag in Salpetersäure, fällt das Silber als Chlorsilber, wäscht es mit heissem Wasser aus und wägt es als solches oder bestimmt es elektrolytisch nach C. Luckow*) in der ammoniakalischen mit Cyankalium versetzten, oder nach Krutwig**) in der ammoniakalischen Lösung.

*) Diese Zeitschrift **19**, 15.
**) Dieses Heft p. 417.

Eine volumetrische Bestimmung des Quecksilbers mittelst übermangansauren Kalis gründet A. Haswell*) auf die Eigenschaft des Zinnchlorids bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen die Oxydation des Quecksilberchlorürs zu Chlorid durch übermangansaures Kali rasch zu vermitteln.

Bei Ausführung der Methode kommen die folgenden Reactionen und Phasen in Betracht:

Reducirt man eine mässig erwärmte Quecksilberchloridlösung durch Zusatz von Eisenvitriol und Aetzkali und nachträgliches starkes Ansäuern mit Schwefelsäure, so findet die Umsetzung nach folgender Gleichung statt:

$$\text{I. } 2\,HgCl + 2\,FeO + KO = Hg_2Cl + Fe_2O_3 + KCl.$$

Oxydirt man weiter den verbliebenen Eisenoxydulüberschuss mit übermangansaurem Kali, so kann man nun nach Zufügen von Zinnchlorid die eigentliche Titration des Quecksilbers mittelst Chamäleonlösung vornehmen.

Die Reaction bei der Oxydation des Quecksilbers mittelst übermangansauren Kalis verläuft nach Haswell in 2 Phasen, von denen die erste durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\text{II. } Hg_2Cl + SnCl_2 + Fe_2O_3, 3\,SO_3 + HCl = 2\,HgCl + SnCl_2 + 2\,FeO, SO_3 + SO_3 + HO,$$

während die zweite Phase darin besteht, dass, parallel der Rückbildung des Quecksilberchlorids, die Oxydation des entstehenden Eisenoxyduls zu Oxyd statt hat.

Es wird also dieselbe Menge Eisenoxydul, die nach Gleichung I. durch Quecksilberchlorid oxydirt wurde, nach Gleichung II. zurückgebildet, titrirt und somit das Quecksilber durch die äquivalente Menge Eisen gemessen.

An Lösungen sind erforderlich:

1) Eine Chamäleonlösung von bekanntem Wirkungswerth;

2) eine mit Schwefelsäure angesäuerte Eisenvitriollösung, welche zweckmässig auf die zur Verwendung kommende Chamäleonlösung gestellt wird;

3) eine mässig concentrirte Zinnchloridlösung, welche frei von Oxydul und Chlor sein muss. Man bereitet sie, indem man reines Zinn in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali löst, die Lösung

*) Repert. d. analyt. Chemie **2**, 84; vom Verfasser eingesandt.

kocht, bis alles Chlor verflüchtigt ist, und dann mit kohlensaurem Natron fällt. Das abfiltrirte Zinnoxydhydrat in Salzsäure gelöst, liefert eine Zinnchloridlösung, welche der Bedingung genügt, dass sie durch einen Tropfen Chamäleonlösung für die Dauer von mindestens 3 Stunden bleibend rosa gefärbt wird.

Zur Ausführung wird die abpipettirte Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss mit einer abgemessenen Menge der Eisenvitriollösung versetzt und mit reiner Kalilauge übersättigt. Den entstandenen schwarzbraunen Niederschlag digerirt man unter Umschwenken des Gefässes einige Secunden, säuert dann mit mässig concentrirter Schwefelsäure an und schüttelt so lange, bis der verbleibende Niederschlag von Quecksilberchlorür rein weiss erscheint, was bei genügendem Schwefelsäurezusatz nach wenigen Minuten der Fall ist. Der Eisenoxydulüberschuss wird nun sofort, ohne abzufiltriren, mittelst der Chamäleonlösung oxydirt. Der Endpunkt ist als erreicht zu betrachten, wenn die milchigweisse Flüssigkeit sich pfirsichblüthfarben färbt*).

Es lässt sich nunmehr bereits, sofern die Eisenvitriollösung auf die Chamäleonlösung von bekanntem Gehalte gestellt ist, aus dem Verbrauch an Eisenoxydul, wie dies F. Mohr vorgeschlagen hat**), die Menge des vorhandenen Quecksilbers berechnen; nach Haswell liefert aber dieses Verfahren keine genauen Resultate, da ein Theil des Eisenoxyduls während des Digerirens bei Gegenwart von Aetzkali durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird.***) Immerhin empfiehlt Haswell die sich ergebenden Daten zu verwerthen, indem man auf Grund derselben die später bei der eigentlichen Titration des Quecksilbers zuzufügende Menge Chamäleonlösung im Voraus berechnet und so das Treffen des wirklichen Endpunktes erleichtert.

Nachdem man, wie oben ausgeführt, den Eisenoxydulüberschuss oxydirt hat, setzt man zur eigentlichen Titration des Quecksilbers einige Tropfen Zinnchloridlösung zu und lässt Chamäleonlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit schwach rosa gefärbt ist. Die Flüssigkeit klärt sich

*) Wenn auch die so eintretende Färbung nicht von langer Dauer ist, so soll es nach der Angabe des Verfassers doch möglich sein, im Vergleich zu dem raschen Verschwinden der Rosafarbe bei noch vorhandenem Eisenoxydul das Ende der Reaction mit Sicherheit festzustellen.

**) Dessen Lehrb. d. Titrirmethode 5. Aufl., pag. 217.

***) Statt einem Gehalt von 0,005732 *g* Quecksilber in 1 *cc* einer Lösung berechnete sich in einem speciellen Falle aus dem Verbrauch an Eisenoxydul 0,006193 *g*.

während des Zufügens der Chamäleonlösung allmählich, doch wird sie nicht immer ganz klar, der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Quecksilberoxyds wegen.

Die mitgetheilten Beleganalysen zeigen sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Obwohl bei dieser Methode das übermangansaure Kali in einer Lösung, welche Chloride resp. freie Salzsäure enthält, zur Anwendung kommt, konnte Haswell doch niemals das Auftreten von freiem Chlor wahrnehmen; er hält es daher für nicht ausgeschlossen, dass Zinnchlorid in ähnlicher Weise wirkt, wie dies F. Kessler*) und Clemens Zimmermann**) für das Manganchlorür und N. Wiley Thomas***) für das Chlorblei angegeben haben.

Ohne allen Einfluss auf die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers nach dieser Methode sind die Metalle der ersten, zweiten, dritten und vierten Gruppe; etwa vorhandenes Eisenoxydul stört nicht, da es mit dem Ueberschuss des zugesetzten Eisenvitriols oxydirt wird, aber es ist natürlich dann keine vorläufige Berechnung des Quecksilbers aus dem Verbrauch an Eisenoxydul möglich. Bei Gegenwart von Metallen der fünften und sechsten Gruppe soll es am zweckmässigsten sein, die Lösung mit ätzalkalihaltigem Schwefelnatrium zu fällen, zu digeriren, zu filtriren und im Filtrate das Quecksilber als Sulfid durch Zusatz von Chlorammonium abzuscheiden. Den so erhaltenen Niederschlag sammelt man, führt ihn mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Lösung über und titrirt, wie oben beschrieben. Von den Metallen der fünften Gruppe stört nur das Kupfer, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist.

Zum Nachweis von Spuren Wismuth empfiehlt J. C. Tresh†) folgende Reaction:

Setzt man zu einer wenig freie Säure — Salzsäure oder eine organische Säure — enthaltenden Flüssigkeit Jodkalium, so entsteht bei Gegenwart von Wismuth sofort eine mehr oder weniger tief orangerothe Färbung. Beträgt das Metall $^1/_{10000}$, so ist die Farbe noch entschieden orange, bei $^1/_{40000}$ hellorange und bei $^1/_{1000000}$ gelb.

---

*) Poggendorff's Ann. **119**, 225 und 226. — Diese Zeitschrift **21**, 381.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14, 779. — Diese Zeitschrift **21**, 108.

***) Vergl. dieses Heft p. 428.

†) Pharm. Journ. and Transact. 1880, pag. 641. — Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins **18**, 261.

Blei und Quecksilber sollen nach den Versuchen des Verfassers den Nachweis des Wismuths mittelst Jodkaliums nicht beeinträchtigen, da die entstehenden gefärbten Niederschläge sich im Ueberschuss des Fällungsmittels farblos auflösen.

Einen Nachweis des Zinns neben Antimon gründet M. M. Pattison Muir*) auf die Thatsache, dass durch Kochen mit metallischem Kupfer, Zinnchlorid zu Chlorür reducirt wird.

Liegen die gefällten Schwefelmetalle der sechsten Gruppe vor, so erwärmt der Verfasser den Niederschlag mit concentrirter Salzsäure und trennt durch Filtration. Der Rückstand ist dann auf Arsen zu prüfen, die Lösung auf Zinn und Antimon. Zu diesem Zweck verdünnt man die Lösung und theilt sie in zwei Theile, einen grösseren, der ungefähr drei Viertel der ganzen Lösung beträgt, und einen kleineren. Den ersteren kocht man mindestens 10 Minuten lang mit Kupferdrehspänen**) giesst die Flüssigkeit ab und prüft auf Zinnchlorür mittelst Quecksilberchlorids. Den verbleibenden Rest der Lösung bringt man in ein Platinschälchen und weist Antimon in gewohnter Weise mit Hülfe von metallischem Zink nach.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Bestimmung des Stickstoffs, besonders in Düngemitteln. Der Umstand, dass neuerdings in manchen Guanosorten eine gewisse Menge von Salpeter entweder von Natur aus vorhanden ist, oder künstlich zugesetzt wird, hat von neuem den Wunsch nach einem Verfahren hervorgerufen, welches gestattet den Gesammtstickstoff, zunächst in diesen Guanosorten, dann aber auch überhaupt in allen organischen Verbindungen auf einfachere Weise zu bestimmen, als durch die an sich ja vortreffliche Dumas'sche volumetrische Methode.

---

*) Chem. News **45**, 69.

**) Diese müssen natürlich frei von Zinn sein.

Man wandte sich zunächst der Varrentrapp-Will'schen Methode zu und suchte sie so zu modificiren, dass sie den Gesammtstickstoff zu bestimmen ermöglichte. Ich habe über die Vorschläge von Ruffle und Tamm (Guyard) bereits berichtet*) und will nun, ehe ich weitere Vorschläge bespreche, mittheilen, welche Beurtheilung diese beiden Methoden von Seiten anderer Chemiker erfahren haben.

Nach D. Crispo**) soll die Methode von Ruffle sowohl bei reinen Nitraten, als auch bei Gemengen von Nitraten mit anderen stickstoffhaltigen Körpern ganz richtige Resultate liefern.

Auch H. Pellet***) gibt an, dass die Methode richtige, ja sogar hier und da eher etwas zu hohe Resultate ergebe. Dagegen erklärt er die Methode von Tamm für unbrauchbar.

Zu vollständig entgegengesetzten Resultaten bezüglich der Ruffle'schen Methode sind alle anderen Autoren gelangt, welche dieselbe geprüft haben.

G. Fassbender†) wandte sie sowohl auf reinen Salpeter, als auch auf Gemenge von Guano und Salpeter an und verglich die Resultate mit denen, die man bei Verbrennung derselben Substanzen mit Natronkalk erhält.††) Er fasst seine Erfahrungen in folgenden Sätzen zusammen:

1) In einem salpeterhaltigen Peruguano werden, wenn man ihn nach der Ruffle'schen Methode untersucht, grössere Mengen Stickstoff gefunden als nach dem bisherigen Verfahren (von Varrentrapp-Will).

2) Nach der Ruffle'schen Methode findet man jedoch nur einen Theil des Salpeterstickstoffes und stimmen mit demselben Guano ausgeführte Analysen unter einander nicht überein.

3) Je höher der Gehalt an Salpeter, desto weniger Gesammtstickstoff ergibt die nach dem bisherigen (Varrentrapp-Will'schen) Verfahren ausgeführte Analyse. Dieser Verlust erstreckt sich bei Gegen-

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 412 und 584.

) Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. **9, 162, durch Chemikerzeitung **6**, 1190.

***) Rev. d. ind. chim. et agr. **6**, 605, durch Chemikerzeitung **6**, 1190.

†) Repertorium d. analyt. Chemie **2**, 225.

††) Von der Vorschrift Ruffle's wich der Verfasser in so fern etwas ab, als er nicht wasserhaltiges, sondern entwässertes unterschwefligsaures Natron anwandte, zur Vermehrung der Gasentwickelung der Substanz etwas Zucker oder Oxalsäure zufügte und nicht in einem eisernen, sondern in einem Glasrohre erhitzte.

wart von Salpeter auch auf den gleichzeitig in Form von Ammoniak oder von organischen Verbindungen vorhandenen Stickstoff.

4) Die Ruffle'sche Methode ist demnach sehr mangelhaft, aber bei Untersuchungen von salpeterhaltigem Rohguano der bisherigen Bestimmungsmethode vorzuziehen.

H. H. B. Shepherd*) theilt ebenfalls seine Erfahrungen über die Ruffle'sche Methode mit, und zwar führte er sie genau nach der ursprünglichen Vorschrift im eisernen Rohre aus. Er erhielt bei Bestimmungen mit reinem Salpeter bis zu 5 % des vorhandenen Stickstoffes zu wenig, ist aber der Meinung, dass so kleine Salpetermengen, wie sie im Guano vorzukommen pflegen, mit ziemlich annähernder Genauigkeit nach dieser Methode bestimmt werden könnten. Er macht speciell darauf aufmerksam, dass man die zu verwendenden Reagentien namentlich das zur Herstellung des Natronkalks verwandte Natron und dann auch die Kohle auf einen Stickstoffgehalt prüfen müsse, am sichersten dadurch, dass man zuerst einen blinden Versuch ohne stickstoffhaltige Substanz ausführt.

Als einen Nachtheil der Ruffle'schen Methode bezeichnet der Verfasser den Umstand, dass sich die eisernen Röhren nur äusserst schwierig reinigen lassen. Man muss entweder, wie dies Ruffle ursprünglich angibt, während das Rohr sich abkühlt einen starken Eisendraht wiederholt in das Rohr hineinstossen und herausziehen und dann schliesslich den Inhalt des erkalteten Rohres mit heissem Wasser aufweichen; oder man kann auch nach Shepherd das Rohr nach dem Erkalten an einer Drehbank ausbohren. Schliesslich macht der Verfasser noch darauf aufmerksam, dass man das Rohr völlig horizontal oder mit dem offenen Ende etwas höher legen muss, weil sich anderenfalls die geschmolzene Masse nach diesem Ende hinzieht, das Rohr verstopft und so zu einer Explosion Veranlassung geben kann.

Carl Arnold**) hat sowohl die Ruffle'sche als die Tamm'sche Methode mit der Varrentrapp-Will'schen verglichen. Er verbrannte Pikrinsäure, Nitroprussidnatrium und Kalisalpeter. Bei der Ruffle'schen Methode bediente er sich wie Fassbender eines Glasrohres***) und deshalb des entwässerten unterschwefligsauren Natrons. Er erhielt nach dieser Methode stets zu niedrige Resultate, auch als

*) Chem. News **47**, 75.

) Arch. d. Pharm. [3. R.] **20, 92.

***) Da sich die Eisenröhren so sehr schwer reinigen lassen.

er statt eines Gemenges gleicher Theile ein solches von 2 Theilen unterschwefligsaurem Natron und 1 Theil Natronkalk anwandte. Die Tamm'sche Methode gab ebenfalls noch keineswegs völlig befriedigende, sondern zum Theil ganz erheblich zu niedrige Resultate, doch ist Arnold der Meinung, dass sie sich vielleicht zu einer brauchbaren Methode umgestalten liesse. Beide Methoden lieferten aber immerhin, wie ja auch zu erwarten war, bei den erwähnten Substanzen mehr Stickstoff wie die Varrentrapp-Will'sche.

Auch J. König*) prüfte die beiden Methoden. Nach Tamm erhielt er, selbst bei natürlichem Peruguano, keine richtigen Resultate und theilt deshalb gar keine Details mit.

Die Ruffle'sche Methode verglich er mit der von Grete**) früher mitgetheilten, einer von ihm neu vorgeschlagenen, gleich zu besprechenden und der volumetrischen Dumas'schen Methode.

Er kam dabei zu dem Resultate, dass sowohl die Ruffle'sche, wie die Grete'sche Methode mit natürlichem Peruguano richtige Resultate liefern, selbst wenn derselbe einen kleinen natürlichen Salpetergehalt hat, dass dieselben dagegen bei reinem Salpeter und auch bei künstlichen Gemengen von Salpeter mit Guano stets zu niedrige Zahlen ergeben. Der hierbei auftretende Unterschied zwischen einem natürlichen und einem durch künstlichen Zusatz hervorgerufenen Salpetergehalt des Guanos ist höchst eigenthümlich. Er beruht nach König vielleicht darauf, dass im ersten Falle eine so innige Vermischung vorliegt, wie sie sich auf künstlichem Wege nicht bewirken lässt.

Fasst man alle diese Erfahrungen der verschiedenen Autoren zusammen, so ergibt sich, dass die beiden erwähnten Methoden, wenn ein Theil des Stickstoffs in Form von Salpeter vorliegt, keineswegs mit Sicherheit die Gesammtstickstoffmenge ergeben und daher in diesen Fällen für genaue Bestimmungen unzulässig erscheinen. Hat man jedoch wie in manchen praktischen Fällen nur die Wahl entweder die Varrentrapp-Will'sche oder eine der neueren Methoden anzuwenden, so wird man mit diesen wohl den kleineren Fehler machen.

Da demnach durch die besprochenen Vorschläge die Aufgabe noch keineswegs gelöst ist, so sind neuerdings einige andere Methoden angegeben worden.***)

*) Repertorium der analytischen Chemie **3**, 1.

) Vergl. diese Zeitschrift **18, 106 und 486.

***) Vergl. auch Kjeldahl p. 366 dieses Heftes.

C. Arnold*) hat versucht die Methoden von Ruffle und Tamm zu combiniren und verfährt folgendermaassen:

Eine Röhre von 40—44 *cm* Länge wird zu $^2/_3$ mit einer Mischung von gleichen Gewichtstheilen fast vollkommen wasserfreien essigsauren Natrons, unterschwefligsauren Natrons und Natronkalkes gefüllt, dann bringt man die zu analysirende Substanz hinzu, mischt mit dem Mischdraht und füllt nun die Röhre ganz mit dem genannten Gemisch (zuweilen brachte Arnold in die letzten 5 *cm* nur Natronkalk). Nun erhitzt man nnd bestimmt das in Normalsäure aufgefangene Ammon durch Titriren. Wenn die dem geschlossenen Ende zunächst liegenden 5 *cm* der Röhre von der Substanz frei geblieben sind, so genügt das aus der an dieser Stelle befindlichen Mischung entwickelte Gas um alles gebildete Ammoniak überzutreiben.

Arnold theilt seine mit salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Ammon und salpetersaurem Kali erhaltenen Resultate mit, die wenigstens zum Theil recht befriedigende sind. Dagegen sind die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen des Stickstoffs in der Pikrinsäure und im Nitroprussidnatrium, die in der oben angeführten Abhandlung des Verfassers angegeben sind, sehr erheblich zu niedrig ausgefallen; so dass jedenfalls auch diese Methode erst noch einer sorgfältigen Prüfung bedarf, ehe sie als allgemein anwendbar angesehen werden kann.

Da nach dem Mitgetheilten die Varrentrapp-Will'sche Methode und ihre Modificationen wenigstens vorläufig noch nicht mit Sicherheit erlauben bei Gegenwart salpetersaurer Salze den Gesammtstickstoff zu bestimmen, so hat J. König**) speciell für salpeterhaltigen Peruguano eine auf einem ganz anderen Princip beruhende Methode vorgeschlagen. Dieselbe setzt voraus, dass die vorhandenen organischen Stickstoffverbindungen sich durch Kochen mit concentrirter Kalilauge und übermangansaurem Kali in Ammoniak, Kohlensäure etc. glatt überführen lassen und ist deshalb als allgemeine auf alle organischen Körper anwendbare Methode nicht zu betrachten. Für den speciellen Zweck der Stickstoffbestimmung in Guanosorten scheint sie sich aber nach den mitgetheilten Belegen ganz gut zu eignen; die Richtigkeit der Resultate geht bei denselben zum Theil aus dem Vergleich mit den nach Dumas erhaltenen Zahlen, zum Theil aus dem angegebenen bekannten Stickstoffgehalt hervor.

*) Repertorium der analytischen Chemie **2**, 331.

) Repertorium der analytischen Chemie **3, 1.

König benutzt folgenden Apparat zur Ausführung des Versuches. Ein etwa 400—500 *cc* fassender Erlenmeyer'scher Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die erste Bohrung führt ein mit einem Glashahn versehenes Trichterrohr bis fast auf den Boden des Kolbens. Die zweite Bohrung trägt ein Ableitungsrohr, das mit einer Varrentrapp-Will'schen Vorlage von circa 200 *cc* Inhalt verbunden ist. Um ein Ueberspritzen von Kalilauge zu verhüten, ist in die Ableitungsröhre eine etwa 50 *cc* fassende Kugel geblasen, an welche das Glasrohr, das zur Vorlage führt, nicht einfach angesetzt ist. Dasselbe ragt vielmehr in die Kugel hinein und ist an seinem unteren Ende nach aufwärts umgebogen, so dass sehr wohl Dämpfe aber keine Flüssigkeit aus der Kugel in dasselbe gelangen können.

Bei der Ausführung einer Bestimmung werden nun 1—1,5 *g* der Substanz in den Kolben gebracht und, nachdem man diesen mit der in kaltem Wasser stehenden Vorlage verbunden hat, durch das Trichterrohr 75 *cc* einer Flüssigkeit, die 50 *g* Kalihydrat und 0,75 *g* übermangansaures Kali in 100 *cc* enthält, zu der Substanz zugefügt. Hierauf schliesst man den Glashahn und erhitzt $1^1/_2$—2 Stunden lang zum Sieden. Dabei muss die Lösung nach dem Kochen noch von Mangansäure grün bleiben; würde sie farblos oder von ausgeschiedenen Manganverbindungen braun erscheinen, so müsste man durch das Trichterrohr noch etwas Chamäleonlösung zufügen und weiter kochen.

Nach $1^1/_2$—2 stündigem Kochen lässt man etwa $^1/_2$ Stunde erkalten und gibt zu dem Inhalt des Kolbens durch die Trichterröhre 75 *cc* Alkohol, in welchem je 10 *g* Zink- und Eisenpulver aufgeschlämmt sind. Sobald die erste stürmische Wasserstoffentwicklung vorüber ist (durch welche die Salpetersäure in Ammoniak verwandelt wird), erhitzt man mit ganz kleiner Flamme bis der Alkohol (Tropfen für Tropfen) vollständig überdestillirt ist. In dem Destillat befindet sich dann sämmtlicher Stickstoff in Form von Ammoniak und kann durch Titriren bestimmt werden.

Will man den als Ammoniak und in organischen Verbindungen vorhandenen Stickstoff einerseits und den als Salpeter vorhandenen andererseits besonders bestimmen, so braucht man nur nach dem anfänglichen Kochen erst 75 *cc* Alkohol ohne Zink- und Eisenpulver zuzusetzen und zu destilliren und dann nach dem Wechseln der Vorlage wieder 75 *cc* Alkohol und mit diesem jetzt je 10 *g* Zink- und Eisenpulver einzuführen. Destillirt man nun nochmals ab, so findet man in dem jetzt

übergehenden Destillat nur das aus Salpetersäure entstandene Ammon, während das erste Destillat das schon vorhandene und das aus organischen Substanzen entstandene enthält.

Ueber eine weitere, auf einem neuen Princip beruhende Methode zur Bestimmung des Stickstoffs organischer Körper, welche H. Grouven in Vorschlag gebracht hat, habe ich bereits früher kurz berichtet.*)

Da der Verfasser inzwischen seine Methode ganz ausführlich mitgetheilt hat,**) und da dieselbe eine ziemlich allgemeine Anwendbarkeit zu haben scheint, so glaube ich hier nochmals etwas genauer auf dieselbe eingehen zu sollen.

Die Methode beruht, wie schon seinerzeit erwähnt, auf der Verbrennung der organischen Substanz mit Hülfe von sehr stark überhitztem Wasserdampf, wobei aus dem Kohlenstoff theils Kohlensäure, theils Kohlenoxyd gebildet wird,***) während der Stickstoff in der unten näher beschriebenen Weise völlig in Ammoniak übergeführt wird. Bei dieser Art der Verbrennung, die nach den Mittheilungen des Verfassers mit grosser Leichtigkeit von statten geht, erhält man die Asche vollständig weiss, so dass Grouven seine Verbrennungsmethode auch zur Aschenbestimmung anzuwenden empfiehlt. Die Menge der auf diese Weise erhaltenen Asche stimmt mit der durch Verbrennen an der Luft erhaltenen nur dann nicht völlig überein, wenn die Substanz Schwefel in der eigentlichen organischen Verbindung enthielt. Dieser entweicht nämlich beim Verbrennen an der Luft nur zum Theil, ein Theil dagegen wird immer zu Schwefelsäure oxydirt und bleibt in Form von schwefelsauren Salzen in der Asche. Bei der Verbrennung mit überhitztem Wasserdampf dagegen entweicht der in organischer Substanz vorhandene Schwefel sämmtlich in Form von Schwefelwasserstoffgas, während der Theil des Schwefels, der in Form von Sulfaten vorliegt, unreducirt in der Asche zurückbleibt.

Grouven ist deshalb der Ansicht, dass die nach seiner Methode erhaltene Asche dem wirklichen Gehalt an Mineralstoffen besser entspricht als die nach gewöhnlicher Art hergestellte. Die Methode hat

*) Diese Zeitschrift **22**, 108.

) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **28, 343; vom Verfasser eingesandt.

***) Ein Theil des Kohlenstoffs wird, wenn nicht besondere Vorsichtsmaassregeln eingehalten werden, nicht vollständig oxydirt, sondern in flüchtige organische Verbindungen übergeführt, die mit dem Wasserdampf weggeführt werden, und sich beim Abkühlen zu theerartigen Substanzen condensiren.

schliesslich die Annehmlichkeit, dass man die zu verbrennende Substanz nicht fein zu zertheilen und nicht zu trocknen braucht, so dass man sowohl bei der Bestimmung der Asche, als auch des Stickstoffs ziemlich viel Zeit und Mühe erspart.

Der Stickstoff organischer Körper wird bei der Verbrennung im überhitzten Wasserdampf nach den Beobachtungen des Verfassers etwa zur Hälfte direct in kohlensaures Ammon übergeführt, der Rest findet sich in den oben erwähnten theerartigen Producten,*) in Form alkaloidartiger Verbindungen. Um eine völlige Umwandlung dieser Producte in Kohlensäure respective Kohlenoxyd, Wasserstoff und Ammoniak herbeizuführen leitet der Verfasser dieselben mit dem grossen Ueberschuss überhitzten Wasserdampfes, in dem sie enthalten sind, über eine glühende Schicht einer von ihm eigens zusammengestellten porösen Masse, der sogenannten Contactmasse.

Dieselbe besteht, wie bereits früher mitgetheilt, aus Moor, Wiesenkreide und Cementthon. Diese drei Materialien werden in feuchtem Zustande zusammengeknetet, zu kleinen Röhren geformt und gebrannt. Hierauf werden die Röhren zu Körnern von 4—8 *mm* Dicke zerkleinert und von den feineren Theilen abgesiebt.

Das so erhaltene Product ist ein Thonerde-Kalk-Silikat von sehr grosser Porosität, das erst weit über der Temperatur schmilzt, der es bei der Ammoniakbildung ausgesetzt wird.

Um die mit dem Wasserdampf über die Contactmasse geleiteten flüchtigen Verbindungen ganz in der erwähnten Weise zu zerlegen und allen Stickstoff in Ammoniak überzuführen, muss die Länge der Schicht und die Geschwindigkeit des Dampfstromes so bemessen sein, dass der Dampf mindestens 3 Secunden lang mit der Contactmasse in Berührung ist. Der Apparat, den der Verfasser zur Ausführung der Stickstoffbestimmung benutzt, ist auf Taf. I abgebildet.**)

A ist eine Bürette mit Schwimmer, sie ist mit Wasser gefüllt und speist den Tropfapparat B. Dieser besteht aus einem 200 *mm* langen, 10 *mm* weiten, dickwandigen Gummischlauch, welcher dochtartig von einem die ganze innere Höhlung ausfüllenden Strange gezwirnter Baumwollefäden durchzogen ist. Dieser Kautschukschlauch kann durch einen

*) Siehe v. S. letzte Anmerkung.

**) Nach einer Mittheilung des Verfassers ist die alleinige Anfertigung des patentirten Apparates, sowie die Lieferung der Contactmasse der Firma Gebrüder Barnewitz in Dresden übertragen worden.

Schraubenquetschhahn mehr oder weniger zusammengepresst werden, man kann also mit Hülfe desselben bewirken, dass aus der Bürette das Wasser nur sehr langsam ausfliesst, wobei die Baumwollefäden dafür sorgen, dass es immer ganz gleichmässig durchsickert.*) Von da gelangt es durch ein Glasrohr in das bei M angefügte Messingröhrchen, das durch den Asbeststopfen G**) hindurchgeht und in das Dampferzeugungsrohr C führt.

Das Rohr C ist aus Schmiedeeisen und hat eine lichte Weite von 25 *mm*. Es ist bei D in das ebenfalls schmiedeeiserne, 35 *mm* weite Rohr E luftdicht eingeschweisst. Die beiden Röhren C und E sind, um der Hitze des Ofens besser Widerstand leisten zu können, mit einem 7 *mm* dicken Mantel besten Gusseisens umgossen. Das Rohr C ist, um dem Wasser eine möglichst grosse heisse Oberfläche darzubieten und es so rasch in Dampf von hoher Temperatur zu verwandeln, auf eine Länge von 600 *mm* mit groben Stücken gewöhnlichen Putzsteins gefüllt.

Das Rohr E hat eine Länge von 800 *mm*, es dient zur eigentlichen Verbrennung und Ammoniakbildung und enthält demnach den Raum zur Aufnahme der in einem Platinschiffchen***) befindlichen Substanz. Ausserdem enthält es eine 300 *mm* lange Schicht von Contactmasse, die zwischen zwei (auch besonders abgebildeten) Drahtkäppchen festgerüttelt liegt. Die Contactmasse braucht nur nach ungefähr 50 Verbrennungen herausgenommen und durch neue ersetzt zu werden, dagegen muss man sie nach etwa je 6 Analysen durch starkes eine Viertelstunde dauerndes Glühen in einem Luftstrom regeneriren.

Das Rohr E ist einerseits durch den undurchbohrten Stopfen F, andererseits durch den mit einem Messingröhrchen versehenen Stopfen H verschlossen. An dieses Messingröhrchen ist mittelst des Kautschuk-

---

*) Bei normalem Gang bedarf der Apparat pro Minute nur 1,5 *g* Wasserdampf, so dass man den Wasserzufluss danach regeln muss.

**) Dieser Asbeststopfen und die beiden anderen F und H sind aus aufeinander gelegten Scheiben von amerikanischer Asbestpappe gemacht, die in der durch die Figur angedeuteten Weise zwischen zwei Kupferscheiben liegen und mittelst durchgeschlagener und umgenieteter Nägel zusammengehalten werden. Während des Nietens presst man den Stopfen in einem Schraubstock in seiner Längsrichtung stark zusammen. Den Stopfen gibt man dann durch Feilen die richtige Gestalt, so dass sie genau in die zu diesem Zwecke etwas conisch ausgedrehten Oeffnungen der Röhren C und E passen.

***) Porzellanschiffchen sind nicht dauerhaft genug.

schlauchstückchens N ein ziemlich grosser Absorptionsapparat L angefügt, dessen Kugeln 70 *mm* Durchmesser haben. Der Apparat wird, wie die Figur zeigt, durch einen Wasserstrahl gekühlt.

Zum Heizen des Apparates bedient sich der Verfasser nicht *) des Gases, da dasselbe relativ sehr theuer sein würde, da es ausserdem meist nicht den nöthigen Druck hat um die erforderliche hohe Temperatur hervorzurufen und schliesslich weil bei Anwendung von Gas die Erhitzung der umgebenden Luft eine viel zu grosse sein würde. Aus diesen Gründen benutzt Grouven als Heizmaterial eine Mischung von 3 Volumtheilen Cokes und 1 Volumtheil Holzkohle, beide in etwa nussgrossen Stücken.

Der Ofen besteht aus dem auf Füssen ruhenden Blechsockel P, welcher vom Boden her die Luft aufsaugt und sie dem Roste zuführt, auf dem die Kohlenschicht um die Rohre E und C herum aufgeschüttet ist und zwar da, wo die Contactmasse liegt, nur bis zur Höhe S T, so dass C frei liegt (siehe das Profil); an der Stelle wo C in E mündet, werden dagegen die Kohlen so hoch aufgeschüttet, dass sie auch C bedecken. Oben ist der Ofen mit einem Dach und Schornstein, welcher in Verbindung mit dem Kamin gesetzt wird, versehen. R R sind verstellbare Schlitze, die dazu dienen von Zeit zu Zeit die Ritze zwischen den Roststäben mittelst eines gekrümmten Stabes aufzukratzen.

Will man den Ofen anzünden, so bringt man einige Holzkohlen hinein, übergiesst sie mit etwa 200 *cc* Spiritus, entzündet diesen und schüttet dann die Kohlenmischung auf. Wenn die Röhren heiss genug sind lässt man das Wasser aus A nach C gelangen und den Dampf durch den Apparat streichen, dieser bewirkt bei neuen Röhren, dass sie sich schon in den ersten 2 Stunden innen mit einer Schicht von Eisenoxyduloxyd überziehen, die das Rohr dann gegen weitere Oxydation schützt und die gegen Ammoniak ganz indifferent ist. Die Temperatur in dem heissesten Theile von E schätzt Grouven auf 700 bis 800 °, die austretenden Dämpfe zeigen nur etwa 300—350 °. Vor der Ausführung einer Analyse muss man sich jedesmal besonders sorgfältig von dem Schluss der Asbeststopfen überzeugen, da diese nicht so elastisch sind wie Korkstopfen. Man erkennt Undichtigkeiten leicht daran, dass durch dieselben Dampf entweicht, dessen kleinste Mengen man am sichersten entdeckt, wenn man mit einem blanken Eisenstäb-

*) wie in der kurzen früheren Angabe mitgetheilt.

chen an dem Umkreis der Fuge hinfährt. Strömt eine, wenn auch nicht direct sichtbare Menge Dampf aus, so beschlägt sich das Stäbchen mit kleinen Wassertröpfchen.

Wenn man die Substanz in den Ofen bringt, so muss die Contactmasse die richtige hohe Temperatur haben, dagegen darf der Theil, der das Schiffchen aufnimmt, nicht zu heiss sein, weil sonst die Verbrennung zu rasch vor sich gehen würde, so dass kein hinreichend grosser Dampfüberschuss vorhanden wäre und sich eine so grosse Masse von theerigen Producten bilden würde, dass die Schicht der Contactmasse zu deren Zersetzung nicht ausreichen würde. Deshalb gebraucht Grouven folgenden Kunstgriff.

Ehe das Schiffchen mit der Substanz in E eingeschoben wird, erniedrigt man die Gluth der F zugekehrten Ofenhälfte dadurch, dass man auf die Kohlen — aber nicht auf das Eisen — $^1/_2$ Liter Wasser giesst. Gleichzeitig öffnet man den Stopfen F und führt eine kalte etwa 30 *mm* dicke Eisenstange bis zu der Contactmasse in das Rohr E ein. Nachdem man die Stange wieder zurückgezogen hat, bringt man das Schiffchen mit Substanz in das Rohr E und schliesst F.

Die Verbrennung geht nun nicht zu rasch vor sich, ist aber doch manchmal schon in 20, meist in 30 und selbst bei schwer verbrennlichen Körpern in etwa 40 Minuten beendigt, was man an dem spärlichen Austreten von Gasblasen in L erkennt. Man braucht dann nur die Vorlage zu wechseln, das Schiffchen herauszuziehen, die leere Rohrhälfte wie angegeben etwas abzukühlen und ein neues Schiffchen einzuschieben, um sofort eine zweite Verbrennung beginnen zu können.

Zu einer Analyse benutzt man so viel Substanz, dass darin etwa 2—3 *g* trockene organische Bestandtheile vorhanden sind. Grüne Vegetabilien und frische thierische Stoffe kann man, nur mässig zerkleinert, in Stücken, in das Schiffchen bringen, Getreidekörner, Samen, Mehl, Brot, Düngemittel bringt man ebenfalls in Stücken in das Schiffchen, durchweicht sie aber etwas mit Wasser. Von Flüssigkeiten wie Milch, Bier, Rübensaft dampft man in dem Schiffchen etwa 20 *cc* unter Zusatz von einigen Gramm gepulverter Contactmasse auf die Hälfte des Volumens ein. Wenn man beim Eindampfen statt Contactmasse Eisenoxyd, schwefelsaure Salze oder auch Chloride zusetzt, so erleidet man leicht einen Ammoniakverlust.

Mischt man den Pflanzentheilen etwas Salpeter zu,*) so wird auch

*) z. B. auf 3,8 *g* weisse Bohnen 0,1 *g* Kalisalpeter.

dessen Stickstoff völlig in Ammoniak verwandelt. Um den Stickstoff in salpeterhaltigem Guano zu bestimmen vermischt Grouven 2 *g* des trockenen Düngers im Platinschiffchen durch Umrühren mit $^1/_2$ *g* gepulvertem reinem Zucker und 3 *g* essigsaurem Natron.

Selbst zur Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter benuzt Grouven seine Methode und verfährt dabei so, dass er 0,5 *g* Salpeter in 12 *cc* Wasser löst, 7 *g* Zucker zufügt und in diese Lösung mit einem Glasstab so viel eines geeigneten, vorher geglühten Thonmehls*) einrührt, dass ein steifer Teig entsteht. Dieser wird auf einem Porzellanteller zu einem 20 *mm* dicken Cylinder ausgerollt und auf einer dünnen Eisenblechrinne in das hinreichend abgekühlte Rohr E eingeschoben. Nach 30 Minuten ist aller Stickstoff in Form von Ammoniak in die Vorlage gelangt, so dass die Methode auch zur Analyse des Salpeters recht bequem erscheint.

Die von dem Verfasser angeführten Belege, welche einen Schluss auf die Genauigkeit der Methode gestatten, zeigen recht befriedigende Uebereinstimmung.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber Zuckerbestimmung. Soxhlet**) hat vor einiger Zeit gezeigt, dass das Reductionsverhältniss der Zuckerarten gegen Fehling'sche Lösung kein constantes ist, sondern mit der Concentration der Zuckerlösung, der Kochdauer, dem Ueberschuss an Kupferlösung etc. variirt und hat dadurch die Grundlagen der Anwendung der Fehling'schen Lösung wesentlich verändert.

Paul Degener***) suchte den Grund dieser Schwankungen des Reductionsverhältnisses zu erforschen. Er wandte sein Augenmerk zunächst auf die Zusammensetzung der Fehling'schen Lösung und die Art, in welcher darin die einzelnen Bestandtheile mit einander verbunden sind. Er ist der Ansicht, dass bei der bisher allgemein üblichen Art der Darstellung, wobei Seignettesalz und Alkali der Kupfervitriollösung gleichzeitig zugesetzt werden, sich schwefelsaures Natron und Kupferoxydhydrat bilde und dass letzteres durch das Seignettesalz in Lösung erhalten werde, voraussichtlich unter Bildung eines zur Zeit

*) Der Verfasser empfiehlt den sehr magnesiareichen plastischen Dinasthon.

) Vergl. diese Zeitschrift **20, 425.

***) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie **18**, 349; vom Verfasser eingesandt.

noch unbekannten Doppelsalzes.*) Von diesem glaubt nun Degener, dass es erst reducirt werde, wenn das freie Alkali schon auf den Traubenzucker eingewirkt und denselben in seiner Reductionsfähigkeit beeinflusst habe. Auf diese Ursache seien die Veränderungen des Reductionsverhältnisses der gewöhnlichen Fehling'schen Lösung zurückzuführen.

Eine viel gleichmässigere, auf ein Molecularverhältniss zurückführbare Reduction erhielt Degener bei Anwendung einer Lösung von weinsaurem Kupferoxyd in Natronlauge, welche so hergestellt war, dass er überschüssiges weinsaures Kupferoxyd mit Natronlauge bis zum Aufhören der alkalischen Reaction digerirte und dann abfiltrirte. Die Lösung enthielt dann basisch weinsaures Kupferoxydnatron und weinsaures Natron, deren Bildung nach der Formel: $3 (C_4 H_4 O_6 Cu + 3 aq.) + 4 Na O H = [Cu_3 Na_2 (C_4 H_4 O_6)_2 O_2 + 7 aq.] + C_4 H_4 O_6 Na_2 + 4 H_2 O$ vor sich geht. Dass die Auflösung wirklich in den der Formel entsprechenden Mengenverhältnissen verläuft, ergibt sich daraus, dass 400 *cc* Normalnatronlauge 80,2 *g* weinsaures Kupferoxyd (bei Ueberschuss dieses Salzes) auflösten. Diese auf $^1/_2$ Liter verdünnte Lösung benutzte Degener zu seinen unten zu besprechenden Versuchen.

Eine Lösung, die nach Degener ebenfalls das basisch weinsaure Kupferoxydnatron enthält, und die man deshalb voraussichtlich auch statt der oben beschriebenen verwenden kann,**) erhält man, auch ohne vorher das weinsaure Kupferoxyd rein darzustellen, durch zweckmässiges Zusammenmischen der Bestandtheile der gewöhnlichen Fehling'schen Lösung. Löst man nämlich den abgewogenen Kupfervitriol in möglichst wenig Wasser und fügt die zur Bildung von weinsaurem Kupferoxyd nöthige Menge Seignettesalz (in möglichst wenig Wasser gelöst) hinzu, so erfolgt nach kurzem Stehen eine fast vollständige Ausscheidung des weinsauren Kupferoxyds. Setzt man jetzt Alkali hinzu, so muss die oben geschilderte Reaction unter Bildung des basisch weinsauren Kupferoxydnatrons erfolgen. Schliesslich setzt man das noch weiter nöthige Seignettesalz zu und bringt auf das gewünschte Volum.

Ueber die Einwirkung der Lösung von basisch weinsaurem Kupferoxydnatron auf Traubenzucker***) bei Gegenwart von verschiedenen

*) Aber wie Degener ausführt nicht des Salzes
$$Cu_3 Na_2 (C_4 H_4 O_6)_2 O_2 + 7 aq.$$
**) Versuche darüber sind noch in Aussicht gestellt.
***) Derselbe war von Soxhlet dargestellt.

Mengen dieses letzteren, sowie bei Anwesenheit von verschiedenen Mengen Alkali und Seignettesalz und bei verschiedenen Verdünnungen hat Degener eine Reihe von Versuchen angestellt. Bei denselben wurde die Quantität des reducirten Kupferoxyduls durch Aufsammeln auf einem Asbestfilter und Wägung als metallisches (durch Wasserstoff reducirtes) Kupfer oder (wenn organische Substanzen mit niedergefallen waren, nach dem Glühen im Sauerstoffstrom) als Kupferoxyd bestimmt.

Das Ergebniss seiner Versuche fasst Degener in folgende Sätze zusammen.

1) Traubenzucker scheidet aus Lösungen von basisch weinsaurem Kupferoxydnatron, welche auf 3 Atome Kupfer weniger als 4 Molecüle freien Alkalis und 16 respective 18 Molecüle Seignettesalz enthalten, bei halbstündiger Kochdauer unter sich nicht vergleichbare, weil wechselnde Mengen eines Kupferoxyduls aus, mit welchem stets zugleich organische Substanz niederfällt. Bei Versuchen mit ungenügendem Alkalizusatz ging der Reduction des Kupferoxyds stets eine mehr oder weniger intensive gelbgrüne Trübung der Flüssigkeit voraus.

2) Bei Anwendung von 4 Molecülen freien Alkalis und 16 respective 18 Molecülen Seignettesalz werden bei halbstündiger Kochdauer Quantitäten reinen Kupferoxyduls ausgeschieden, welche fast ganz genau dem Molecularverhältniss von 1 Molecül Traubenzucker auf 6 Molecüle Kupferoxyd entsprechen.

3) Bei Anwendung von 6 Molecülen freien Alkalis und 16 respective 18 Molecülen Seignettesalz werden bei halbstündiger Kochdauer genau 6 Molecüle Kupferoxyd durch 1 Molecül Traubenzucker reducirt.

4) Eine noch grössere Menge von Alkali scheint bis zu einer gewissen Grenze ohne schädlichen Einfluss zu sein.

5) Die Reaction ist bei Anwendung von 4 Molecülen freien Alkalis nach 15 Minuten langem Kochen noch nicht beendet. Bei Anwendung von 6 und besonders von mehr als 6 Molecülen Alkali scheint sie sich bedeutend rascher zu vollziehen.

6) Die Quantität des zugesetzten weinsauren Natronkalis ist aus noch unbekannten Gründen von wesentlichem Einfluss auf die Vollständigkeit der Reaction. Bei 16 respective 18 Molecülen erfolgt die Ausscheidung des Kupferoxyduls bei Gegenwart von 4 und mehr Molecülen freien Alkalis vollständig und frei von organischen Beimengungen.

Bei gänzlicher Abwesenheit von Seignettesalz sind die Niederschläge hellroth gefärbt, sonst dunkelroth.

7) Die Concentration scheint innerhalb gewisser Grenzen ganz ohne Einfluss zu sein. Bei zu starker Concentration würden natürlich die Wirkungen, welche concentrirte Alkalien auf organische Substanzen und Kupferlösungen ausüben zur Geltung kommen.

Degener macht sowohl am Schlusse dieser Abhandlung, als auch in einer zweiten Notiz*) besonders darauf aufmerksam, dass er diese Versuche noch nicht für so weit abgeschlossen betrachte, dass er etwa die oben besprochene Lösung an Stelle der Fehling'schen zur allgemeinen Anwendung empfehlen wolle.

Otto Hehner**) hat Versuche darüber angestellt, in wie weit das Reductionsverhältniss zwischen der von Pavy***) vorgeschlagenen, mit Ammon versetzten Fehling'schen Lösung oder auch einer einfachen ammoniakalischen Kupferlösung und einer Zuckerlösung von den Nebenumständen abhängt. Dieselben ergaben, dass das Reductionsverhältniss nicht nur durch die Menge des anwesenden Alkalis (wie Hehner bereits früher gezeigt hat),†) sondern auch durch die Anwesenheit selbst sehr geringer Mengen anderer Körper auf's Wesentlichste beeinflusst wird. Danach kommt der Verfasser zu dem Schlusse, dass es zwar nicht unmöglich sei, auch mit einer solchen ammoniakalischen Lösung richtige Titrirungen auszuführen, dass aber dazu eine so peinliche Einhaltung völlig gleicher Versuchsbedingungen nothwendig sei, dass sich solche Lösungen nicht zu praktischen Bestimmungen verwenden liessen.††)

Da sich demnach durch Anwendung einer anderen Kupferlösung die von Soxhlet aufgefundene Veränderlichkeit des Reductionsvermögens

---

*) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie **19**, 736; vom Verfasser eingesandt.

) The Analyst **6, 218.

***) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 98.

†) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 100.

††) In Berücksichtigung dieses Urtheils über die ganze Methode Pavy's kann ich mich bezüglich eines Vorschlages von G. Stillingfleet Johnson (Chem. News **47**, 57) mit einem kurzen Hinweis begnügen. Der Verfasser empfiehlt nämlich, um die zu einer Titrirung gebrauchte Pavy'sche Lösung wieder benutzbar zu machen, durch die Flüssigkeit $^1/_4$ Stunde lang Luft hindurch zu leiten und so das erst entstandene Kupferoxydul wieder völlig in Oxyd überzuführen.

vor der Hand noch nicht umgehen lässt, so muss man sich entweder des von Soxhlet angegebenen, immerhin etwas umständlichen Titrirverfahrens bedienen, oder man kann auch bei den Zuckerarten, bei welchen die nöthigen Tabellen bereits auf Grund besonderer Experimente ausgearbeitet sind, die gewichtsanalytische Bestimmung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls vornehmen und daraus nach dem Märcker'schen Princip*) die Menge des vorhandenen Zuckers finden.

Da sich bezüglich des Traubenzuckers diese Methode auf Grund der schon in dieser Zeitschrift **20**, 434 kurz erwähnten Abhandlung von Allihn immer mehr einbürgert und von verschiedenen Seiten als bequem und zuverlässig bezeichnet wird, so nehme ich Veranlassung die neuerdings etwas ausführlicher publicirte Allihn'sche Methode**) eingehender mitzutheilen.

Wie schon in den angeführten Referaten über die Arbeiten Märcker's und Soxhlet's mitgetheilt wurde, ist die von letzterem anfänglich aufgestellte Ansicht, dass bei der Abhängigkeit des Reductionsverhältnisses von dem Kupferüberschuss eine gewichtsanalytische Bestimmung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls keinen Anhalt zur Ermittelung der Zuckermenge geben könnte, von Märcker widerlegt worden, indem derselbe zeigte, dass bei Anwendung von einer in allen Versuchen gleichen Menge Kupferlösung sich, wenn auch allerdings kein proportionales Verhältniss, wie man es früher angenommen, so doch eine gesetzmässige Beziehung zwischen der reducirten Kupferoxydulmenge und dem vorhandenen Zucker nachweisen lässt.

Allihn hat nun durch sorgfältige und ausführliche Versuche für 11 verschiedene Mengen von reinem Traubenzucker***) bei der Einwirkung auf eine immer gleiche Menge von Kupferlösung und unter denselben Versuchsbedingungen die reducirten Mengen von Kupferoxydul (respective von darin enthaltenem Kupfer) bestimmt, aus diesen Zahlen eine Formel von viel allgemeinerer Gültigkeit als die seinerzeit von Märcker aufgestellte berechnet und hat schliesslich, um die Methode praktisch anwendbar zu machen, ein für allemal für die Mengen von 10—463 *mg* Kupfer die entsprechenden Traubenzuckermengen berechnet und in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

*) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 349.

) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie **19, 865; vom Verfasser eingesandt.

***) von Soxhlet dargestellt.

Tabelle zur Ermittelung des Traubenzuckers aus den gewichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen.

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
10	6,1	46	23,9	82	41,8	118	60,1	154	78,6
11	6,6	47	24,4	83	42,3	119	60,6	155	79,1
12	7,1	48	24,9	84	42,8	120	61,1	156	79,6
13	7,6	49	25,4	85	43,4	121	61,6	157	80,1
14	8,1	50	25,9	86	43,9	122	62,1	158	80,7
15	8,6	51	26,4	87	44,4	123	62,6	159	81,2
16	9,0	52	26,9	88	44,9	124	63,1	160	81,7
17	9,5	53	27,4	89	45,4	125	63,7	161	82,2
18	10,0	54	27,9	90	45,9	126	64,2	162	82,7
19	10,5	55	28,4	91	46,4	127	64,7	163	83,3
20	11,0	56	28,8	92	46,9	128	65,2	164	83.8
21	11,5	57	29,3	93	47,4	129	65,7	165	84.3
22	12,0	58	29,8	94	47,9	130	66,2	166	84,8
23	12,5	59	30,3	95	48,4	131	66,7	167	85,3
24	13,0	60	30,8	96	48,9	132	67,2	168	85,9
25	13,5	61	31,3	97	49,4	133	67,7	169	86,4
26	14,0	62	31,8	98	49,9	134	68,2	170	86,9
27	14,5	63	32,3	99	50,4	135	68,8	171	87,4
28	15,0	64	32,8	100	50,9	136	69,3	172	87,9
29	15,5	65	33,3	101	51,4	137	69,8	173	88.5
30	16,0	66	33,8	102	51.9	138	70,3	174	89,0
31	16,5	67	34,3	103	52,4	139	70,8	175	89,5
32	17,0	68	34,8	104	52,9	140	71,3	176	90.0
33	17,5	69	35,3	105	53,5	141	71,8	177	90,5
34	18,0	70	35.8	106	54,0	142	72,3	178	91,1
35	18,5	71	36,3	107	54,5	143	72,9	179	91,6
36	18,9	72	36,8	108	55,0	144	73,4	180	92.1
37	19,4	73	37,3	109	55,5	145	73,9	181	92,6
38	19,9	74	37,8	110	56,0	146	74,4	182	93,1
39	20,4	75	38,3	111	56,5	147	74.9	183	93.7
40	20,9	76	38,8	112	57,0	148	75,5	184	94,2
41	21,4	77	39,3	113	57,5	149	76,0	185	94 7
42	21,9	78	39,8	114	58,0	150	76,5	186	95,2
43	22,4	79	40,3	115	58,6	151	77,0	187	95,7
44	22,9	80	40,8	116	59,1	152	77,5	188	96,3
45	23,4	81	41,3	117	59,6	153	78,1	189	96,8

Kupfer *mg*	Trauben-zucker *mg*	Kupfer *mg*	Trauben-zucker *mg*	Kupfer *mg*	Trauben-zucker *mg*	Kupfer *mg*	Trauben-zucker *mg*	Kupfer *mg*	Trauben zucker *mg*
190	97,3	229	118,0	268	138,9	307	160,4	346	182,1
191	97,8	230	118,5	269	139,5	308	160,9	347	182,6
192	98,4	231	119,0	270	140,0	309	161,5	348	183,2
193	98,9	232	119,6	271	140,6	310	162,0	349	183,7
194	99 4	233	120,1	272	141,1	311	162,6	350	184,3
195	100,0	234	120,7	273	141,7	312	163,1	351	184,9
196	100,5	235	121,2	274	142,2	313	163,7	352	185,4
197	101,0	236	121,7	275	142,8	314	164,2	353	186,0
198	101,5	237	122,3	276	143,3	315	164,8	354	186,6
199	102,0	238	122,8	277	143,9	316	165,3	355	187,2
200	102,6	239	123,4	278	144,4	317	165,9	356	187,7
201	103,1	240	123,9	279	145,0	318	166,4	357	188,3
202	103,7	241	124,4	280	145,5	319	167,0	358	188,9
203	104,2	242	125,0	281	146,1	320	167,5	359	189,4
204	104,7	243	125,5	282	146,6	321	168,1	360	190,0
205	105,3	244	126,0	283	147,2	322	168,6	361	190,6
206	105,8	245	126,6	284	147,7	323	169,2	362	191,1
207	106,3	246	127,1	285	148,3	324	169,7	363	191,7
208	106,8	247	127,6	286	148,8	325	170,3	364	192,3
209	107,4	248	128,1	287	149,4	326	170,9	365	192,9
210	107,9	249	128,7	288	149,9	327	171,4	366	193,4
211	108,4	250	129,2	289	150,5	328	172,0	367	194,0
212	109,0	251	129,7	290	151,0	329	172,5	368	194,6
213	109,5	252	130,3	291	151,6	330	173,1	369	195,1
214	110,0	253	130,8	292	152,1	331	173,7	370	195,7
215	110,6	254	131,4	293	152,7	332	174,2	371	196,3
216	111,1	255	131,9	294	153,2	333	174,8	372	196,8
217	111,6	256	132,4	295	153,8	334	175,3	373	197,4
218	112,1	257	133,0	296	154,3	335	175,9	374	198,0
219	112,7	258	133,5	297	154,9	336	176,5	375	198,6
220	113,2	259	134,1	298	155,4	337	177,0	376	199,1
221	113,7	260	134,6	299	156,0	338	177,6	377	199,7
222	114,3	261	135,1	300	156,5	339	178,1	378	200,3
223	114,8	262	135,7	301	157,1	340	178,7	379	200,8
224	115,3	263	136,2	302	157,6	341	179,3	380	201,4
225	115,9	264	136,8	303	158,2	342	179,8	381	202,0
226	116,4	265	137,3	304	158,7	343	180,4	382	202,5
227	116,9	266	137,8	305	159,3	344	180,9	383	203,1
228	117,4	267	138,4	306	159,8	345	181,5	384	203,7

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
385	204,3	401	213,5	417	222,8	433	232,2	449	241,6
386	204,8	402	214,1	418	223,3	434	232,8	450	242,2
387	205,4	403	214,6	419	223,9	435	233,4	451	242,8
388	206.0	404	215,2	420	224,5	436	233,9	452	243,4
389	206,5	405	215,8	421	225,1	437	234,5	453	244,0
390	207,1	406	216,4	422	225,7	438	235,1	454	244,6
391	207,7	407	217,0	423	226,3	439	235,7	455	245,2
392	208,3	408	217,5	424	226,9	440	236,3	456	245.7
393	208,8	409	218,1	425	227,5	441	236,9	457	246.3
394	209,4	410	218,7	426	228,0	442	237,5	458	246,9
395	210,0	411	219,3	427	228,6	443	238,1	459	247,5
396	210,6	412	219,9	428	229,2	444	238,7	460	248,1
397	211,2	413	220,4	429	229,8	445	239,3	461	248,7
398	211,7	414	221,0	430	230,4	446	239,8	462	249.3
399	212,3	415	221.6	431	231,0	447	240.4	463	249,9
400	212,9	416	222,2	432	231,6	448	241,0		

Diese Tabelle kann natürlich nur dann zur Ermittelung der Trauben zuckermenge aus der gewogenen Menge Kupfer benutzt werden, wenn der Versuch unter genau denselben, im Folgenden angegebenen Bedingungen ausgeführt worden ist, welche Allihn eingehalten hat.

Die alkalische Kupferlösung muss nach folgender Vorschrift bereitet sein: Es werden einerseits 173 *g* Seignettesalz und 125 *g* Kalihydrat in Wasser gelöst und zu 500 *cc* aufgefüllt, andererseits werden 34,6 *g* krystallisirter Kupfervitriol in Wasser gelöst und gleichfalls auf 500 *cc* aufgefüllt. Beide Lösungen werden getrennt aufbewahrt und erst kurz vor dem Versuch zusammengebracht.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: Man bringt 60 *cc* der alkalischen Kupferlösung (30 *cc* Seignettesalz-Kalilösung und 30 *cc* Kupfervitriollösung) in ein circa 300 *cc* fassendes Becherglas und erhitzt über freiem Feuer oder auf dem Sandbade zum Kochen. Zu der siedenden Flüssigkeit lässt man jedesmal aus einer Pipette 25 *cc* der Traubenzuckerlösung, welche nicht mehr als 1 % Zucker enthalten darf, zufliessen, kocht das Gemisch noch einmal auf und filtrirt das ausgeschiedene Kupferoxydul sofort auf ein gewogenes

Asbestfilter ab. Nach mehrmaligem Decantiren bringt man das Kupferoxydul auf das Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus und spült, um das Trocknen zu beschleunigen, mit Alkohol und Aether nach. Nun trocknet man, am besten in einem Luftbade, und reducirt sodann das Kupferoxydul in dem Asbestfilter, indem man durch dieses einen Strom trocknen, reinen Wasserstoffs leitet und dabei das Asbestfilter erhitzt.

Hinsichtlich der Herstellung und Behandlung der Asbestfilter bemerkt Allihn, dass er ein etwa 10 *cm* langes Stück Verbrennungsrohr am einen Ende etwa zur halben Stärke ausziehe, in den conischen Theil der Röhre einen kleinen Pfropfen Glaswolle bringe und darüber eine etwa ein Viertel der Röhre einnehmende Schicht langfaserigen Asbestes, die dicht genug sein muss das Kupferoxydul schon in der oberen Schicht ganz zurückzuhalten und doch so lose, dass das Filtriren mit Hülfe einer Wasserluftpumpe hinreichend rasch von statten geht. Beim Reduciren soll man eine so kleine Flamme anwenden, dass dieselbe die Röhre nicht direct berührt, wenigstens nicht an der Stelle wo die Glaswolle liegt, da sich dieselbe sonst unter Gewichtsverlust schwärzt. Ueber diese Details der Ausführung herrscht eine Meinungsverschiedenheit zwischen Allihn, der streng auf die Einhaltung derselben sieht, und Degener, der es für zulässig und zweckmässig hält, die Röhre mit voller Flamme zu erhitzen. Er vermeidet dabei, wenigstens neuerdings, die Anwendung der Glaswolle und bringt statt derselben an die Verengerungsstelle seiner Asbestfilterröhrchen einen kleinen Platinconus als Unterlage für die im Ganzen nicht so hohe Asbestschicht.

Schliesslich führt Allihn noch an, dass er die von Gratama*) mitgetheilte Beobachtung, dass Fehling'sche Lösungen von verschiedenen Darstellungen, auch wenn sie nach derselben Vorschrift bereitet seien, ein verschiedenes Reductionsverhältniss zeigten, nach seinen Erfahrungen nicht bestätigen könne und dass sich die Beobachtungen Gratama's wohl auf die damals noch nicht bekannte Veränderlichkeit des Reductionsverhältnisses mit dem Kupferüberschuss, der Verdünnung etc. zurückführen liessen.

Bezüglich des Invertzuckers stellt der Verfasser eine eingehende Bearbeitung in Aussicht und gibt vor der Hand nur an, dass das Reductionsvermögen desselben mit der Kochdauer wächst.

Um die Menge des reducirten Kupferoxyduls zu bestimmen schlägt

*) Diese Zeitschrift **17**, 155.

D. Sidersky*) vor den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag unter Zusatz von chlorsaurem Kali mit einer abgemessenen Menge von Normalsalzsäure zu erhitzen und so zu Kupferchlorid zu lösen. Den Ueberschuss an freier Salzsäure soll man dann mit Normalalkali zurücktitriren und so die Menge des Kupferoxyduls erfahren. Ob es zulässig ist, die auf diese Weise ermittelte Kupfermenge in die Allihn'sche (oder für Invertzucker in die Meissl'sche**)) Tabelle einzusetzen und daraus auf den Zuckergehalt zu schliessen, muss noch nachgewiesen werden. Selbstverständlich müssen dann wenigstens die übrigen Versuchsbedingungen den Angaben Allihn's (respective Meissl's) entsprechen.

In einer eingehenden Arbeit, die als Vorstudium zu der Abhandlung über die Elementarzusammensetzung der Stärke***) anzusehen ist, hat F. Salomon†) die Bestimmung der Dextrose durch ihre Reductionswirkung auf alkalische Kupferlösung, durch ihre Wirkung auf das polarisirte Licht, sowie aus dem specifischen Gewichte ihrer wässrigen Lösung kritisch geprüft und die Genauigkeit der drei Methoden mit einander verglichen. Hinsichtlich der auf die Fehling'sche Lösung gegründeten Methoden erkennt der Verfasser die Soxhlet'schen Ermittelungen und die von ihm vorgeschlagene Methode des Titrirens als vollkommen richtig an, findet letztere aber zu zeitraubend und wendet sich deshalb der Allihn'schen, oben besprochenen Methode zu. Auf Grund sehr zahlreicher Bestimmungen fasst er sein Urtheil über die Methode dahin zusammen, dass dieselbe für reine Dextroselösungen (unter genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen) völlig zuverlässige Resultate liefert. Wenn die Lösung etwa 1 % Dextrose enthält, so sind die Resultate absolut genau, ist sie dagegen sehr viel verdünnter, so tritt zuweilen, namentlich bei verzögertem Sieden, eine Vergrösserung des Reductionswerthes ein. Ist die Dextrose mit anderen Körpern (z. B. Dextrin) gemischt, so tritt auch dann, selbst wenn die Beimischungen für sich nicht reducirend wirken, bei längerem Erhitzen sehr leicht eine Vergrösserung des Reductionsvermögens auf. Man hat dann nicht allein die Kochdauer möglichst einzuschränken, sondern es

*) Zeitschrift des Vereins f. Rübenzuckerindustrie **19**, 779.

) Vergl. diese Zeitschrift **20, 446. Siehe auch R. Fresenius, Anleitung z. quantitativen Analyse Bd. II Lieferung 6.

***) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 111.

†) Repertorium d. analytischen Chemie **1**, 309.

ist durch Vorversuche annähernd der Gehalt an reducirendem Zucker festzustellen und nach diesem die Lösung so zu verdünnen, dass ungefähr 1 *g* Dextrose in 100 *cc* enthalten ist. Man verhindert so, dass nach der Reduction noch ein zu grosser Kupferüberschuss in Lösung bleibt, der die Ursache einer sogenannten Selbstreduction der Fehling'schen Lösung sein könnte.

Zur Ermittelung des Gehaltes einer Dextroselösung aus ihrem specifischen Gewicht hat der Verfasser aus eigenen Versuchen und aus den von Tollens ausgeführten Bestimmungen folgende Tabelle berechnet. Dieselbe gibt die Gramme wasserfreier Dextrose in 100 *cc* der Lösung an, wenn das specifische Gewicht bei 17,5 ^{0} bestimmt wurde.

Dextrose *g*	Spec. Gew.	Dextrose *g*	Spec. Gew.
1	1,00375	26	1,0985
2	1,0075	27	1,1020
3	1,0115	28	1,1058
4	1,0153	29	1,1095
5	1,0192	30	1,1130
6	1,0230	31	1,1170
7	1,0267	32	1,1205
8	1,0305	33	1,1240
9	1,0342	34	1,1275
10	1,0381	35	1,1310
11	1,0420	36	1,1348
12	1,0457	37	1,1383
13	1,0495	38	1,1420
14	1,0533	39	1,1456
15	1,0571	40	1,1494
16	1,0610	41	1,1530
17	1,0649	42	1,1568
18	1,0687	43	1,1605
19	1,0725	44	1,1643
20	1,0762	45	1,1680
21	1,0800	46	1,1716
22	1,0838	47	1,1753
23	1,0876	48	1,1790
24	1,0910	49	1,1825
25	1,8946	50	1,1863

Dextrose g	Spec. Gew.	Dextrose g	Spec. Gew.
51	1,1900	56	1,2075
52	1,1935	57	1,2110
53	1,1968	58	1,2148
54	1,2005	59	1,2183
55	1,2040	60	1,2218

Das specifische Drehungsvermögen bestimmte Salomon speciell für etwa 10 % Dextrose enthaltende Lösungen bei einer Temperatur von 17,5° und erhielt als Mittelwerth seiner Bestimmungen

$$[\alpha]_j = 58{,}68^0$$
$$[\alpha]_D = 52{,}7^0.$$

Brown und Heron fanden $[\alpha]_j = 58{,}65^0$;
Tollens $[\alpha]_j = 59{,}1^0$;
Soxhlet $[\alpha]_D = 52{,}84^0$.

Die sämmtlichen Versuche Salomons sind mit ganz reiner Dextrose ausgeführt und zwar sowohl mit solcher, die aus Rohrzucker, als auch mit solcher, die aus Stärke hergestellt war, die Resultate sind in beiden Fällen übereinstimmend.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Ein neues Verfälschungsmittel des gemahlenen Pfeffers sind nach Ch. Girard*) gepulverte Olivenkerne (grignons d'olive pulvérisés). Dieselben sind selbst mit Hülfe des Mikroskopes sehr schwer nachzuweisen; streut man jedoch nach Dupré den zu prüfenden Pfeffer auf ein Gemisch aus gleichen Theilen concentrirten Glycerins und Wasser, so sinken Olivenkerne unter, während der Pfeffer auf der Oberfläche schwimmt.

*) Le moniteur des produits chimiques **13**, 34.

Ueber „die üblichsten Eisenanalysen“ hat A. Tamm*) geschrieben; ich begnüge mich, auf das Original aufmerksam zu machen.

Die Bestimmung des gesammten Kohlenstoffgehaltes in Stahl und Roheisen, welche H. F. Starr**) beschreibt, kann hier nur erwähnt werden, da die benutzte Methode nicht neu ist. Dasselbe gilt auch von der Veröffentlichung V. Eggertz',***) über welche ohne unmittelbaren Vergleich mit den älteren Publicationen desselben Autors nicht wohl berichtet werden kann.

Untersuchung der Fette. H. Yssel de Schepper und A. Geitel†) stellen den Werth eines Fettes, speciell für Stearin- respective Glycerinfabrikation fest, indem sie die Feuchtigkeit, Nichtfett, Gesammtgehalt an Fettsäuren und Glycerin, schliesslich die Menge der festen Fettsäuren im Kerzenmaterial bestimmen. 40—50 *g* Fett werden in einem mit Glasstab tarirten Becherglas 1 Stunde bei 110°, 2 Stunden bei 125° C. getrocknet. Der Gewichtsverlust ergibt den Wassergehalt, einschliesslich etwa verflüchtigter Spuren Glycerin. Hierauf wird das wieder geschmolzene Fett bei 60—70° C. durch ein tarirtes Filter filtrirt, letzteres mit Benzol ausgewaschen und bei 80—90° C. getrocknet. Die Gewichtszunahme des Filters entspricht dem Schmutzgehalt des Fettes. Enthalten Fette freies Glycerin, so erhält man meist feuchte Filter, denen das Glycerin (mit Farbstoff) durch Alkohol entzogen werden kann. Seifenhaltige Fette, wie z. B. Knochenfett, filtriren sehr schlecht, und nimmt man bei denselben am besten auch eine Aschenbestimmung vor.††)

Aus der allgemeinen Zersetzungsgleichung der Fette:

$$C_3H_5(C_nH_{2n+1}OO)^3 + 3H_2O = C_3H_5(OH)^3 + 3C_nH_{2n+1}OOH$$

ergeben sich — das Moleculargewicht der Fettsäure mit a bezeichnet — folgende Werthe für den Fettsäure- (f) und Glyceringehalt (g)

$$f = \frac{300\,a}{3\,a + 38} \quad \text{und} \quad g = \frac{9200}{3\,a + 38}.$$

*) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **41,** 448 (aus Jern-Kont. Annaler 1882. S. 123).

) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **41, 532.

***) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **42,** 6 „Ueber Kohlenstoffproben für Eisen, theils mit Jod, theils colorimetrisch ausgeführt.“

†) Dingler's polyt. Journ. **245,** 295.

††) Fette, welche mit Schwefelkohlenstoff extrahirt sind, müssen schwefelfrei sein, weil sonst die verwendeten Zinngeräthe angegriffen werden. Ist die Seifenlösung des betreffenden Fettes hell, so kann man auf Schwefel mit Bleiacetat prüfen, andernfalls hängt man ein Stück Silberblech in dieselbe.

Behufs Ermittelung des Werthes a verseifen die Verfasser 50 *g* Fett mit 40 *cc* Kalilauge von 1,4 spec. Gew. und 40 *cc* Alkohol in bekannter Weise, kochen mit 1 *l* Wasser ungefähr $^3/_4$ Stunden, zersetzen mit Schwefelsäure, waschen und trocknen die Fettsäuren. 1—5 *g* derselben werden nun zur Ermittelung des Moleculargewichtes mit Kalilauge von bekanntem Gehalt*) titrirt, der Rest wird zur Werthbestimmung der Fettsäuren aufbewahrt. Bezeichnet α die Anzahl Zehntel-Cubikcentimeter, welche zur Neutralisation von 1 *g* irgend welcher Fettsäuren nöthig sind, so ergibt sich zwischen a und α die Beziehung $a = \frac{270.100}{\alpha}$. Um nun den Gehalt an Neutralfett, N, zu bestimmen, titrirt man 1 *g* des getrockneten und filtrirten Fettes**) mit Kalilauge von dem angegebenen Gehalte. Bezeichnet man die Anzahl der verbrauchten Zehntel-Cubikcentimeter mit n, so ergibt sich der Gehalt an freien Fettsäuren $F = \frac{100\,n}{\alpha}$, also $N = 100 - \frac{100\,n}{\alpha}$ Procent des Fettes. Hieraus folgt für ein Fett vom Neutralfettgehalt N und vom Moleculargewicht der Fettsäuren a: $f = \frac{100\,[1-(n:\alpha)]}{100}\,\frac{300\,a}{3\,a + 38} + 100\,\frac{n}{\alpha}$ und $g = \frac{100\,[1-(n:a)]}{100}\,\frac{9200}{3\,a + 38}$. Einfacher (wenn auch nicht so genau) und den praktischen Verhältnissen gut entsprechend sind folgende Formeln $f = 94{,}5\,\frac{100-n}{100} + n$ und $g = 10{,}5\,\frac{100-n}{110}$, beziehungsweise $f = 100 - 0{,}055\,N$ und $g = 0{,}105\,N$. Ist die zur Werthbestimmung der Fettsäuren reservirte Masse frei von Neutralfett, d. h. gibt 1 *g* derselben in heissem Alkohol gelöst mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit keine Trübung, so bestimmt man mit einem in Zehntel-Grade getheilten Thermometer den Erstarrungspunkt. Als letzteren nimmt man den höchsten Punkt an, welchen das Thermometer erreicht, wenn man die in einem circa 2 *cm* weiten Glascylinder befindlichen Fettsäuren in dem Augenblick umrührt, in welchem die Gefässwandungen sich mit

*) 100 *cc* = 37,037 *cc* Normalsäure; 1 *g* Margarinsäure erfordert zur Sättigung genau 10 *cc* dieser Lauge.

**) wenn der Neutralfettgehalt, wie namentlich bei Talg, sehr hoch ist unter Zusatz von Aether. — Ich bemerke, dass der meiste Aether merklich sauer reagirt, das zur Sättigung desselben erforderliche Alkali daher in Anrechnung gebracht werden muss. W. L.

Krystallen bedecken, und dann das Thermometer sich selbst überlässt. Die folgende Tabelle ergibt den gesuchten Gehalt für Palmölfettsäuren und für Talgfettsäuren auf Grund empirisch ermittelter Werthe. Zu berücksichtigen ist, dass beim Mischen von Talg- mit Palmölfettsäuren von gleichem Erstarrungspunkt in den durch die Fabrikation gebotenen Verhältnissen eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes um etwa 2° stattfindet.

Vom Erstarrungspunkt (Grad C.)	Palmölfettsäuren enthalten Proc. Stearin von				Talgfettsäuren enthalten Proc. Stearin von			
	48°	50°	52°	55,4°	48°	50°	52°	54,8°
5	—	—	—	—	—	—	—	—
10	4,2	3,6	3,2	2,6	3,2	2,7	2,3	2,1
15	10,2	9,8	7,8	6,6	7,5	6,6	5,7	4,8
20	17,4	15,0	14,4	11,0	13,0	11,4	9,7	8,2
25	26,2	22,4	19,3	16,2	19,2	17,0	14,8	12,6
30	34,0	30,5	26,6	22,3	27,9	23,2	21,4	18,3
35	45,6	40,8	35,8	29,8	39,5	34,5	30,2	25,8
36	48,5	43,2	38,0	31,8	42,5	36,9	32,5	27,6
37	51,8	45,5	40,3	33,6	46,0	40,0	34,9	29,6
38	55,5	48,8	42,6	35,8	49,5	42,6	37,5	32,0
39	59,2	51,8	45,6	38,2	53,2	45,8	40,3	34,3
40	63,0	55,2	48,6	40,6	57,8	49,6	43,5	37,0
41	66,6	58,7	52,0	43,0	62,2	53,5	47,0	40,0
42	70,5	62,2	55,2	45,5	66,6	57,6	50,5	42,9
43	74,8	66,0	58,8	48,5	71,8	62,0	54,0	46,0
44	79,2	70,2	62,0	51,4	77,0	66,2	58,4	49,8
45	84,0	74,5	66,0	54,3	81,8	71,0	62,6	53,0
46	89,4	78,8	69,8	57,8	87,5	75,8	67,0	56,8
47	94,3	83,0	74,0	61,0	93,0	80,9	71,5	60,8
48	100,0	88,0	78,6	65,0	100,0	87,2	76,6	65,0
49		94,2	83,5	69,1		93,0	81,7	69,5
50		100,0	89,0	73,4		100,0	87,0	74,5
51			94,5	78,0			93,5	79,8
52			100,0	82,8			100,0	84,8
53				87,6				90,1
54				92,2				95,3
55				97,5			(54,8)	100,0
55,4				100,0				

Auch zur Ermittelung des Gehaltes der Fabrikationsproducte (Residu, Oleïn etc.) an dünnem Oleïn von 5,4° und gemischtem Stearin

von 48°, d. h. zur ungefähren Werthermittelung, geben die Verfasser folgende empirisch ermittelte Tabelle:

Erstarrungspunkt (Grad C.)	Procent gemischten Stearins von 48°	Erstarrungspunkt	Procent gemischten Stearins von 48°	Erstarrungspunkt	Procent gemischten Stearins von 48°
5,4	—	20	12,1	35	39,5
6	0,3	21	13,2	36	43,0
7	0,8	22	14,5	37	46,9
8	1,2	23	15,7	38	50,5
9	1,7	24	17,0	39	54,5
10	2,5	25	18,5	40	58,9
11	3,2	26	20,0	41	63,6
12	3,8	27	21,7	42	68,5
13	4,7	28	23,3	43	73,5
14	5,6	29	25,2	44	78,9
15	6,6	30	27,2	45	83,5
16	7,7	31	29,2	46	89,0
17	8,8	32	31,5	47	94,1
18	9,8	33	33,8	48	100,0
19	11,0	34	36,6		

Zur Bestimmung von Neutralfett hat Max Gröger*) die früher von ihm angegebene Methode**) für den Fall vereinfacht, dass das Verhältniss der verschiedenen Fettsäuren in dem noch unverseiften Neutralfette und dem daraus entstandenen Gemenge freier Fettsäuren dasselbe ist. Zur Ausführung bedarf man eine Lösung von 60 *g* Aetzkali in 1 *l* Alkohol von mindestens 96 % Tr. und eine wässrige Lösung von 50 *g* concentrirter Schwefelsäure zu 1 *l* (oder nahezu normale Salzsäure). Nachdem ermittelt ist, wie viel alkoholisches Kali nöthig ist um 1 *cc* der Säure zu sättigen, wobei Phenolphtaleïn als Indicator dient, werden 6—10 *g* (Wägung nicht erforderlich) der auf Neutralfett zu prüfenden Fettsäuremasse in einem 200 *cc* fassenden Kölbchen in 50 bis 60 *cc* starkem Weingeist unter Erhitzen vollständig gelöst. Man setzt einige Tropfen alkoholische Phenolphtaleïnlösung zu, lässt aus einer Bürette so viel alkoholische Kalilösung zufliessen, bis die Rothfärbung beim Schütteln nicht mehr sofort verschwindet, und notirt die verbrauchte, den freien Fettsäuren entsprechende Menge. Alsdann fügt

*) Dingler's polyt. Journ. **246**, 286.
) Diese Zeitschrift **22, 289.

man eine gemessene Menge überschüssiger Kalilauge zu, erhitzt 30 Minuten lang am Rückflusskühler zu gelindem Sieden*) und titrirt mit der Säure zurück bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Die verbrauchte Säuremenge rechnet man auf Kali um und erhält so das überschüssig zugesetzte Kali, welches von dem zur Verseifung zugesetzten Quantum abgezogen werden muss, um das zur Neutralisation der gebundenen Fettsäuren erforderlich gewesene Kali zu erhalten. Handelt es sich um weniger genaue Versuche, so kann man die im Neutralfett enthaltene Glycerinmenge vernachlässigen und das Verhältniss der freien Fettsäuren zu den gebundenen, welches direct den verbrauchten Kalimengen entspricht, gleich dem Verhältniss der freien Fettsäuren zum Neutralfett setzen. Andernfalls rechnet man für 95,6 Fettsäuren 100 Neutralfett als Correctur; dieselbe entspricht der durchschnittlichen Zusammensetzung derjenigen Neutralfette, welche bei der Kerzenfabrikation zur Verwendung gelangen.

Das Hederichöl (fettes Oel von Raphanus raphanistrum L., Raphanistrum arvense Wallr.), welches gegenwärtig als Verfälschungsmittel des Rüböles dient, besitzt nach E. Valenta**) im nicht raffinirten Zustande eine Dichte von 0,9175 bei 15° C. Es ist schwer verseifbar: 1 *g* desselben bedarf zur Verseifung 174 *mg* Aetzkali, während 1 *g* rohes Rüböl 177 *mg* desselben erfordert. Schwefelsäure von 1,635 Dichte färbt Hederichöl dunkelgrün, solche von 1,530 olivengrün, bei längerem Stehen nachdunkelnd; Schwefelsäure von 1,470 specifischem Gewicht färbt dunkelgrün, lässt man das Gemisch einige Zeit stehen, so bilden sich zwei Schichten, bei Hederichöl ist die obere Schicht grasgrün, die untere spangrün gefärbt, während Rüböl ein fast gleichförmiges Olivenbraungrün in beiden Schichten zeigt. Salpetersäure von 1,18 Dichte färbt olivengrün mit einem Stich in's Gelbbraune, solche von 1,22 olivengrün mit einem Stich in's Gelbe; bei längerem Stehen bilden sich zwei Schichten, von denen die obere gelb, die untere grünlich gefärbt erscheint. Salpetersäure von 1,33 specifischem Gewicht färbt Hederichöl dunkel-braungrün, Rüböl zeigt eine braune in's Rothe ziehende Färbung. Nitroschwefelsäure***) färbt Hederichöl dunkelbraun, während

*) Sollte hierbei die Rothfärbung verschwinden, so muss man mehr alkoholische Kalilauge zugeben.

) Dingler's polyt. Journ. **247, 36.

***) Gleiche Theile Schwefelsäure von 1,845 Dichte und Salpetersäure von 1,330 Dichte.

Rüböl kaffeebraun wird. Königswasser *) färbt dunkel-gelbgrün. Salpetersäure (1,33 Dichte) und Natronlauge (1,33 Dichte) geben mit Hederichöl ein chocoladefarbenes Gemisch, nach längerem Stehen bilden sich zwei Schichten, deren obere weiss, bei Gegenwart von grösseren Mengen Rüböl gelb gefärbt erscheint. Natronlauge von 1,34 Dichte färbt Hederichöl gelbgrün, Rüböl gelbbraun. Concentrirte Lösung von rothem chromsaurem Kali mit Schwefelsäure versetzt färbt Hederichöl braun, in's Olivengrüne ziehend; Rüböl erscheint licht rothbraun gefärbt. Barbot's Reagens **) färbt Hederichöl dunkel-olivenbraun, Rüböl braun, in's Rothe ziehend. Syrupdicke Phosphorsäure färbt olivengrün. Zur Ausführung der Reactionen werden 5 Volumtheile Oel mit 1 Theil des Reagens' 3 Minuten lang geschüttelt, dann stehen gelassen. Werden 5 *g* eines auf Hederichöl zu prüfenden Oeles mit Kalilauge und Weingeist unter Erwärmen theilweise verseift, die Seifelösung von dem noch unverseiften (goldgelb gefärbten, fast geruch- und geschmacklosen) Oele durch Filtriren getrennt, so färbt sich, falls grössere Mengen von Hederichöl vorhanden sind, das eingeengte Filtrat beim Versetzen mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction deutlich grün.

Ueber die Bestimmung des in den Samen der Cruciferen und in den Oelkuchen aus vorhandener Myronsäure gebildeten Senföles hat V. Dirks***) eine längere, sehr ausführliche Arbeit veröffentlicht. Zur Bestimmung des Senföles verfährt man nach den Mittheilungen des Verfassers am besten folgendermaassen.

Der benutzte Apparat besteht aus einer dicht mit grossem Kühler verbundenen tubulirten Retorte. Das andere Ende des Kühlers trägt einen fast rechtwinklig gebogenen Vorstoss, dessen röhrenförmig dünn ausgezogener Schenkel durch einen doppelt durchbohrten Stopfen bis zum Boden einer Flasche führt. In die zweite Durchbohrung dieses Stöpsels ist das rechtwinklig gebogene Rohr eines Will-Varrentrapp'schen Stickstoffapparates eingesetzt, dem ein zweiter gleicher Apparat angefügt ist. Durch den ganzen Apparat kann mit Hülfe der Wasserluftpumpe ein Luftstrom gezogen werden. Zur Ausführung eines Versuches werden die Flasche und beide Stickstoffapparate mit alkali-

*) 25 Volumtheile concentrirte Salzsäure, 1 Volumtheil concentrirte Salpetersäure.

**) mit Stickoxyd gesättigte concentrirte Salpetersäure.

***) Landw. Versuchsstationen **28**, 179; vom Verfasser eingesandt.

scher Permanganatlösung *) beschickt, eine gewogene Menge des fein zermahlenen Untersuchungsobjectes in die Retorte gebracht, Wasser (100 bis 150 *cc*) zugesetzt und das Pulver durch Umschwenken gleichmässig aufgeschlämmt. Die beschickte Retorte wird nun 11 Stunden lang auf 37 ⁰ C. oder 9 Stunden auf 50 ⁰ C. im Wasserbade erwärmt, wobei der Inhalt durch Aspiriren eines Luftstromes durch den ganzen Apparat gut aufgerührt werden muss. Damit der Luftstrom seinen Zweck erfülle, trägt das durch den Tubulus einzuführende Luftzuleitungsrohr an seinem unteren Ende ein kurzes, weiteres, unten geschlossenes Rohr (Haube), welches gegen den Boden hin mit mehreren kleinen Löchern zur Vertheilung des Luftstromes versehen ist. Nach Ablauf der zur Bildung des Senföles vorgeschriebenen Digestionszeit wird die Retorte im Wasserbade erhitzt und ($^1/_2$—$^3/_4$ Stunden) bis zur völligen Austreibung des Senföles heisser Wasserdampf eingeleitet. Ist alles Senföl in die Vorlagen übergeführt, so werden letztere entleert, die Flüssigkeit wird stark eingedampft, mit überschüssiger Salzsäure von 1,19 spec. Gew. versetzt und zur Trockne verdampft. Der hellrothe, säurefreie Rückstand wird, unter Zusatz von 3—5 Tropfen Salzsäure in Wasser gelöst, filtrirt und fast siedend heiss mit Chlorbaryum gefällt. Das vorhandene Chlornatrium und Chlorkalium wirken zwar etwas lösend auf den schwefelsauren Baryt ein, dagegen ist letzterer etwas manganhaltig, so dass man das Gewicht des geglühten Baryumsulfates direct auf Schwefel respective Senföl oder Myronsäure umrechnen kann. Will man das Mangan des Niederschlages ausziehen und bestimmen, so muss man denselben mit kohlensaurem Natronkali schmelzen, die grüne Schmelze mit überschüssiger Salzsäure fast zur Trockne verdunsten, mit Wasser aufnehmen, filtriren und durch essigsaures Natron und Brom das Mangan abscheiden.

Ueber die mikrochemischen Reactionsmethoden im Dienste der technischen Mikroskopie hat A. Tschirch**) einen Vortrag gehalten, auf welchen hier aufmerksam gemacht wird.

---

*) 50 *g* Kaliumpermanganat in 1 *l* einerseits, 120 *g* Natronhydrat in 1 *l* andererseits; von diesen Lösungen werden bei Anwendung von 15 *g* Substanz 70 (bis 90) und 20 *cc*, bei 10 *g* Substanz 60 und 17, bei 5 *g* Substanz 40 und 12 *cc* benutzt. Im letzteren Falle verdünnt man die Flüssigkeit zweckmässig auf 100 *cc*.

) Archiv d. Pharm. **220, 801; Pharm. Handelsblatt [N. F.] No. 24 (p. 47).

Zur Bestimmung des Glycerins in Seifenlaugen neutralisirt man nach Flemming*) am besten 25 *cc* derselben mit verdünnter Schwefelsäure. fällt die vorhandenen Fettsäuren durch Zusatz von wenig Kalkmilch und dampft auf dem Wasserbade möglichst ein. Die erhaltene ziemlich harte Masse wird mit absolutem Alkohol, dem $^1/_3$ Volumen Aether zugesetzt ist, vollständig extrahirt (bis einige Tropfen des Filtrates mit Kupfervitriol und kohlensäurefreier Kalilauge keine dunkelblaue Lösung sondern einen hellblauen Niederschlag geben), die Lösung verdunstet, der Rückstand bei 115 ° C. getrocknet, gewogen, verascht und die Menge der Asche in Abzug gebracht.

Echter Safran färbt nach J. Biel**) Petroleumäther nicht, und kann an dieser Eigenschaft von manchen Safransurrogaten, welche, wie z. B. mit dinitrokresolsaurem Natron gefärbte Calendula-Blüthen, das genannte Lösungsmittel färben, unterschieden werden.

Zur Bestimmung der Alkaloide in Brechnüssen (Samen von Strychnos nux vomica L.) erschöpfen Wyndham R. Dunstan und F. W. Short***) in einem dem Tollens'schen †) ähnlichen Extractionsapparate 5 *g* des fein gepulverten Untersuchungsobjectes mit 40 *cc* Chloroform, welches 25 % Alkohol enthält, was gewöhnlich in 1—2 Stunden geschehen ist. Die erhaltene Lösung wird mit 25 *cc* 10procentiger Schwefelsäure gut durchgeschüttelt, zur Beschleunigung des Absetzens auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, die abgehobene Chloroformschicht nochmals mit 15 *cc* verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und die vom Chloroform getrennten, gemischten, wenn nöthig filtrirten, sauren Lösungen mit Ammoniak alkalisch gemacht und im Scheidetrichter mit 25 *cc* Chloroform ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand des Chloroforms wird nach einstündigem Trocknen auf dem Wasserbade gewogen. Verschiedene Sorten Brechnüsse geben so 2,56 — 3,57 % Alkaloide. Tanner ††) schlägt vor, bei vorstehender Methode statt verdünnter Schwefelsäure Essigsäure anzuwenden, da schon Dragendorff auf die leichtere Löslichkeit des essigsauren Strychnins aufmerksam gemacht habe.

*) Pharm. Zeischr. f. Russland **22**, 7.
) Pharm. Zeitschr. f. Russland **21, 815.
***) Pharm. Journal and Transactions [3. series] No. 660 p. 665.
†) Diese Zeitschrift **17**, 320.
††) Pharm. Journ. and Transact. [3. series] No. 660 p. 676.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Nitroprussidnatrium als Reagens auf Kreatinin und Aceton im Harn. Wie Th. Weyl*) gefunden hat, nehmen Kreatininlösungen auf Zusatz einer eben noch braunroth gefärbten, wässerigen Lösung von Nitroprussidnatrium und von Natronlauge eine je nach der Concentration mehr oder weniger intensive Rothfärbung an. die beim Ansäuern in Grünlichgelb umschlägt. Die Probe gelingt in wässeriger Lösung noch bei grosser Verdünnung. Der Nachweis von Kreatinin lässt sich damit in der Regel direct im normalen Harn führen. Doch geht die Rothfärbung rasch in ein helles Gelb über, wie es überhaupt bei Einwirkung von Natronlauge auf Nitroprussidnatrium entsteht. Die gewöhnlichen Harnbestandtheile ausser Kreatinin zeigen kein ähnliches Verhalten, auch das Kreatin nicht, wohl aber, wie E. Legal**) neuerdings ermittelt hat, das Aceton und einige verwandte Substanzen. Eine mit Nitroprussidnatrium und darauf mit Natronlauge versetzte Acetonlösung nimmt intensive braunrothe Färbung an, die beim Neutralisiren mit Essigsäure in ein schönes Purpurroth übergeht. Im Wesentlichen gleich verhält sich Acetessigsäure und Aldehyd. Acetessigäther (sog. Aethyldiacetsäure) ***) gibt zwar mit Nitroprussidsalz und Alkali gleichfalls braunrothe Färbung, dieselbe geht jedoch beim Ansäuern mit Essigsäure in eine dunkelgelbe, beim Verdünnen strohfarbene Nuance über.

Von anderen Substanzen, welche Legal noch in Bezug auf ihr Verhalten zu dem genannten Reagens prüfte, gab unter anderen Indol ein positives Ergebniss. Seine wässerige Lösung färbt sich mit Nitroprussidsalz und Kalilauge tief schmutzigbraun, beim Ansäuern mit Essigsäure schön azurblau. Die Reaction gelingt noch mit einer Lösung von nur 0,03 %. Anders als das Aceton, so dass eine Verwechslung ausgeschlossen ist, verhalten sich von Harnbestandtheilen: Rhodanwasserstoff, Alkohol, Oxalsäure, Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure, Fette, Benzoësäure, Hippursäure, Oxymandelsäure, Paraoxyphenylessigsäure, gepaarte Schwefelsäuren, Harnstoff, Harnsäure, Xanthinkörper, Allantoïn, Oxalursäure, Kreatinin, Kreatin, Leucin, Tyrosin, Eiweisskörper, zucker-

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft z. Berlin **11**, 2175.
**) Breslauer ärztl. Zeitschrift 1883. Nr. 3 u. 4.
***) Vergl. d. Zeitschrift **21**, 474.

artige Substanzen, Gallenbestandtheile, Blutfarbstoff. Auch die gebräuchlichsten Medicamente, sowie die Harne von Personen, welche grössere Quantitäten derselben genommen haben, können nach Legal's Erfahrungen nicht zu Verwechslung mit Aceton Veranlassung bieten.

Da jeder Harn, der nicht gar zu arm an Farbstoff ist, durch Behandlung mit Nitroprussidnatrium, Kalilauge und Essigsäure mehr oder minder dunkel gefärbt wird, der Acetongehalt des Harns aber in der Regel nur ein sehr geringer ist, so empfiehlt es sich die angegebene Reaction nicht mit dem Harne direct auszuführen, sondern mit dem Destillate desselben. Zu dem Zwecke erhitzt Legal 100 *cc* des fraglichen Harns in einer kleinen Retorte, legt ohne zu kühlen ein Reagensglas vor und prüft die ersten übergehenden 4—5 *cc*. Die Nitroprussidprobe steht zwar an Empfindlichkeit der von v. Jaksch*) angewandten Lieben'schen Jodoformreaction erheblich nach, da ihre Anwendbarkeit schon bei einem Gehalt von 0,015 % ihre Grenze erreicht, dafür ist aber ihr Auftreten auf eine viel kleinere Zahl von Substanzen beschränkt und schliesst namentlich eine Verwechslung mit Alkohol aus. So gelang es Legal mit ihrer Hülfe die bereits von v. Jaksch geäusserte und näher begründete Ansicht zu bestätigen, die im Harn normaler Weise in Spuren enthaltene jodoformgebende Substanz sei Aceton. Aus 25 *l* normalen Harns gelang es durch wiederholte fractionirte Destillation, Aufnehmen mit Aether und schliesslich Verdunstenlassen des über Eis gestellten Aetherauszugs einen Rückstand zu erhalten, welcher eine mässig intensive aber unzweifelhafte Reaction mit Nitroprussidsalz lieferte.

Die angegebene Probe kommt ferner für den Nachweis von Acetessigsäure und Unterscheidung derselben von Acetessigäther in Betracht. Harne, welche sich wegen Gehalts an Acetessigsäure mit Eisenchlorid burgunderroth färben, geben, auch wenn sie nur Spuren von Aceton enthalten, die Nitroprussidreaction in der für Aceton oder Acetessigsäure charakteristischen Weise. Es handelt sich sonach in diesen Fällen, wie bereits von anderer Seite**) festgestellt worden ist, nicht um Acetessigäther. Doch ist die Nitroprussidreaction im Harn direct ausgeführt gegen Acetessigsäure nur etwa halb so empfindlich als die Eisenchloridreaction, so dass sie ihr nur in dem Fall vorzuziehen ist, wenn

*) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 296.
) Vergl. diese Zeitschrift **21, 474.

der Harn neben Acetessigsäure reichlich Aceton enthält, wie dies meist bei 16—24 stündigem Stehen solchen Harnes der Fall ist. Indess gelingt es noch bei Anwesenheit von sehr geringen Mengen Acetessigsäure z. B. 0,01 %, zu sicheren Resultaten zu gelangen, wenn man derartigen Harn mit Weinsäure ansäuert, mit Aether schüttelt und mit dem abgehobenen Aether oder seinem Rückstande die Prüfung vornimmt.

Aus dem Angeführten geht weiter hervor, dass die Weyl'sche Kreatininprobe bei Bestand von Acetonurie nur dann ein unzweifelhaftes Ergebniss liefern kann, wenn das Aceton vorher durch Kochen ausgetrieben worden ist.

Ueber die Anwendung der Diazobenzolsulfosäure zum Nachweis von Traubenzucker. Die von P. Ehrlich*) in jüngster Zeit empfohlene Harnprobe lässt sich nach F. Penzoldt**) für den Nachweis von Traubenzucker verwerthen. Penzoldt bedient sich dabei nicht der von Ehrlich empfohlenen Lösung von Sulfanilsäure und salpetrigsaurem Salz, sondern der krystallisirten Diazobenzolsulfosäure. Dieselbe wird durch Schütteln mit etwa 60 Gewichtstheilen Wasser in Lösung gebracht, eine Probe davon mit Kalilauge ganz schwach alkalisch gemacht und zu dem gleichen Volum stark alkalisch gemachten Harns gesetzt. Zur Controle empfiehlt Penzoldt die Probe gleichzeitig mit normalem Harn vorzunehmen. Der Zuckerharn nimmt zunächst nur eine gelbrothe oder hell bordeauxrothe Farbe an, allmählich aber wird die Flüssigkeit dunkler und schliesslich bei hohem Zuckergehalt dunkelroth und undurchsichtig. Die auftretende rothe Färbung hat einen bläulichen Ton, während in zuckerfreien Harnen nur gelbrothe oder braunrothe Nuancen auftreten. Nach etwa einer Viertelstunde, bei stärkerem Zuckergehalt früher, bei schwächerem später, tritt auch röthliche Färbung des Schaums ein, während er in der Controlprobe nur gelb oder bräunlich erscheint. Die Flüssigkeit ist in ganz dünner Schicht roth, beim normalen Harn gelb gefärbt. Ein Streifen Filtrirpapier nimmt in die Zuckerprobe getaucht eine rosenrothe, in die Controlprobe getaucht eine gelbe Farbe an. Setzt man bei Ausführung der Probe dem Gemisch ein linsengrosses Stück Natriumamalgam zu, so tritt der bläuliche Ton der Rothfärbung besonders deutlich auf.

Die Empfindlichkeit der neuen Zuckerprobe ist in reinen Zucker-

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 301.

) Berliner klin. Wochenschrift **1883, Nr. 14.

lösungen eine sehr bedeutende, da noch Lösungen von 1:32000 eine Spur röthlicher Färbung erkennen lassen. Im Harn war die charakteristische Färbung beim Vergleichen mit einer Controlprobe bis zu einer Verdünnung von 0,07 % zu verfolgen, so dass Penzoldt die Empfindlichkeit seiner Reaction im Harn noch über jene der Trommer'schen Probe stellt.

Weder die Harnsäure noch andere Hauptbestandtheile des Harns geben die charakteristische Rothfärbung. Aceton, Brenzcatechin, Milchzucker und Rohrzucker zeigen zwar ähnliches Verhalten, doch ist der erhaltene Farbenton, als bordeauxroth, leicht von der beim Traubenzucker auftretenden Färbung zu unterscheiden.

E. Fischer und F. Penzoldt*) suchten weiter zu entscheiden, ob die Reaction, wie die Mehrzahl der gebräuchlichen Zuckerproben, auf die reducirende Wirkung des Traubenzuckers zu beziehen ist. Dies ist nicht der Fall, da ein viel energischeres Reductionsmittel, Natriumamalgam, die Reaction wohl zu unterstützen, aber nicht hervorzurufen vermag. Ueberdies fanden Fischer und Penzoldt, dass die Reaction mit zahlreichen Aldehyden entweder direct oder auf Zusatz von Natriumamalgam in charakteristischer Nuance auftritt.

Ueber den Nachweis von Jodoform, Naphtol und Chloroform in thierischen Flüssigkeiten und Organen hat S. Lustgarten, im Hinblick auf die häufige therapeutische Verwendung dieser Substanzen, Untersuchungen angestellt. Es wurde über dieselben nach einer vorläufigen Mittheilung in dem Anzeiger der k. k. Academie in Wien bereits in dieser Zeitschrift **22**, 97 kurz berichtet. Inzwischen hat Lustgarten eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht**), welche noch manches für die praktische Ausführung der Untersuchung beachtenswerthe enthält. Ich komme deshalb auf den Gegenstand hier nochmals zurück.

Die Erkennung des Jodoforms nach seinem sonst so charakteristischen Geruch, wird bei Destillaten thierischer Flüssigkeiten häufig durch die Anwesenheit anderer riechender Substanzen behindert. Auch der Nachweis der durch Ausschütteln mit Aether, Verdunstenlassen des Extractes und Aufsuchen der anschiessenden, sternförmig angeordneten Krystalle, ist nicht verlässlich, da sich das Jodoform unter nicht näher gekannten Umständen in amorphen oder undeutlich krystallinischen

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16**, 657.
) Monatshefte f. Chemie **3, 715.

Massen ausscheidet. Als sehr verlässlich und auch bei thierischen Flüssigkeiten anwendbar empfiehlt Lustgarten nachstehende Probe. Auf den Boden einer sehr kurzen Reagensröhre bringt man eine ganz geringe Menge Phenolalkali*), fügt 1—3 Tropfen der jodoformhaltigen alkoholischen Lösung hinzu und erwärmt vorsichtig über einer kleinen Flamme. Nach wenigen Secunden tritt am Boden der Eprouvette ein rother Beschlag auf, der sich in wenigen Tropfen verdünnten Alkohols mit carminrother Farbe löst. Die charakteristische Färbung tritt noch intensiv ein, wenn der zugesetzte Tropfen nur 0,2—0,3 *mg* Jodoform enthält. Für die Empfindlichkeit der Reaction ist es von Wichtigkeit obige Vorschrift genau einzuhalten.

Der Grund für die geringe Menge des anzuwendenden Phenolalkalis liegt darin, dass sich dasselbe beim Erhitzen bräunt und in grösserer Menge angewandt dadurch die Erkennung der Rothfärbung verhindern kann. Auch die Anwendung grösserer Mengen der auf Jodoform zu prüfenden alkoholischen Lösung ist zu vermeiden, weil dann das Vertreiben des Alkohols länger dauert und damit Gelegenheit zur Verflüchtigung des Jodoforms gegeben ist. Um im Harn einen etwaigen Jodoformgehalt nachzuweisen, destillirt Lustgarten etwa 50 *cc* von demselben ab, versetzt das neutral reagirende Destillat mit etwas Kalilauge und schüttelt in einem Scheidetrichter mit Aether aus. Der Aetherauszug, bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockene gebracht und mit wenigen Tropfen absoluten Alkohols aufgenommen, dient zur Anstellung der Reaction. Dieselbe gelingt noch, wenn die verwendete Harnmenge blos 2—3 *mg* Jodoform enthält.

In gleicher Weise wäre der Nachweis im Blute zu führen. Nur empfiehlt es sich demselben, um Gerinnung beim Destilliren zu vermeiden, Alkali zuzusetzen. Auch muss die ätherische Ausschüttelung, nach dem Ablassen der alkalischen, wässerigen Lösung noch mit etwas Schwefelsäure versetzt werden, um mit übergegangene Aminbasen in demselben zu fixiren. Die untere Grenze der im Blute nachweisbaren Jodoformmenge beträgt nach Lustgarten 4—5 *mg*. Uebrigens gelang es ihm niemals, das Jodoform im Blute damit behandelter Menschen, oder im Blute damit vergifteter, aber noch lebender Hunde nachzuweisen.

Zum Nachweis von Naphtol benutzt Lustgarten das Verhalten desselben gegen Chloroform bei Gegenwart von Alkali. Löst

*) Das Phenol kann auch durch Resorcin ersetzt werden, nicht aber durch Hydrochinon oder Brenzcatechin.

man α- oder β-Naphtol in starker Kalilauge, setzt Chloroform zu und erwärmt auf circa 50°, so erhält man eine prächtig berlinerblaue Flüssigkeit, deren Farbe beim Stehen an der Luft erst in Grün dann in Braun übergeht. Mit Säuren gibt die blaue Lösung einen ziegelrothen Niederschlag. Die charakteristische Blaufärbung wird selbst mit wenigen Zehntel-Milligrammen Naphtol erhalten, wenn man sie auf einem Uhrglas, in etwas concentrirter Kalilauge gelöst, erwärmt und mit einem Tropfen Chloroform versetzt. Das Chloroform kann auch durch einige Kryställchen von Chloralhydrat ersetzt werden; das sich aus demselben bildende Chloroform kommt in Form kleiner Tröpfchen zur Ausscheidung und bietet in Folge dessen der Einwirkung eine verhältnissmässig grosse Oberfläche dar.

Zum Zwecke des Nachweises im Harn säuert Lustgarten denselben stark mit Salzsäure an, destillirt ungefähr die Hälfte ab und entzieht dem Destillate das Naphtol mit Aether. Mit dem in Kalilauge gelösten Aetherrückstand wird die Reaction ausgeführt. Da die resultirende Lösung stets bräunlich ist, so ist mitunter die auftretende Färbung mehr grün. Aehnlich verfährt man mit dem Retortenrückstand. Da aus diesem stets viel Farbstoff in den Aether übergeht, so muss der Rückstand des Aetherauszugs vor Anstellung der Probe entfärbt werden. Dies gelingt am besten durch Auflösen desselben in Alkohol und Digeriren mit Thierkohle bei gelinder Wärme (in der Kälte hält die Thierkohle etwas Naphtol zurück). Nach vorgenommener Entfärbung gelingt die Probe meist schöner als ohne dieselbe, so dass Lustgarten die Behandlung mit Thierkohle auch für die Untersuchung des Destillates empfiehlt. Lustgarten erhielt mit Hülfe dieser Probe im Harne von Leuten, bei denen Naphtol äusserlich angewendet worden war, positive Resultate.

Die Blaufärbung, die eintritt wenn Naphtol, Chloroform und Alkali auf einander einwirken, kann umgekehrt auch zur Entdeckung des Chloroforms dienen. Mit wenigen Cubikcentimetern des Destillates eines Gehirnes, das von einem in der Chloroformnarcose Verstorbenen herrührte, vermochte Lustgarten noch die charakteristische Blaufärbung zu erhalten.

Ueber gepaarte Phosphorsäure im Harn. Zum Nachweis und zur Bestimmung derselben fällen R. Lépine und Eymonnet*) den

*) Communications faites à la société des sciences médicales de Lyon. Lyon 1883. pag. 16.

Harn mit Magnesiamixtur oder Barytwasser, verdampfen das Filtrat, das keine Phosphorsäure mehr enthalten darf, zur Trockene und schmelzen den Rückstand mit Salpeter. In der salpetersauren Lösung der Schmelze ist die neugebildete Phosphorsäure nach den gebräuchlichen Methoden zu bestimmen. Dieselbe dürfte von dem geringem Gehalte des Harns an Glycerinphosphorsäure *) herstammen. Nach quantitativen Bestimmungen der Verfasser beträgt dieser Gehalt in der Norm kaum 1 *cg* in der Tagesmenge. Bei Leberverfettung erfährt er eine auffällige Steigerung, die, auf den gleichzeitig ausgeschiedenen Harnstoff bezogen, das fünf- bis zehnfache der normalen Menge erreicht.

Ueber das Oxyhämoglobin des Schweines. Die Darstellung grösserer Mengen reinen Oxyhämoglobins aus dem leicht zu beschaffenden Schweineblut begegnet nach J. Otto**) ungewöhnlichen Schwierigkeiten. Am besten gelingt sie, wenn man mittelst verdünnter Kochsalzlösung die rothen Blutkörperchen zur Senkung bringt, dieselben nach gelungener Isolirung bei einer Temperatur von 50° in möglichst wenig Wasser löst und die filtrirte und wieder erkaltete Lösung mit dem Viertelvolum kalt gehaltenen absoluten Alkohols versetzt. Da die sich ausscheidenden hellrothen Krystallnadeln bei Zimmertemperatur leicht wieder zerfliessen, so muss jeder Ueberschuss von Wasser bei der Auflösung der Blutkörperchen vermieden werden. Otto findet, dass etwa 300 *cc* Wasser für die Lösung der aus einem Liter Blut gewonnenen Körperchen hinreichen, desgleichen, dass geringe Fäulniss die Lösung befördert, ohne die spätere Krystallisation zu beeinträchtigen. Das Auswaschen der Krystalle mit dreifach verdünntem Alkohol zum Zweck des Umkrystallisirens geschieht am besten im Eisschrank. Die von Otto durch Aufstreichen auf Trockenplatten, dann über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bis 115° im Wasserstoffstrome erwärmt noch 5.9 % Wasser ab; die Elementaranalyse lieferte Zahlen, die mit den beim Oxyhämoglobin des Hundes erhaltenen sehr nahe übereinstimmen.

Mit derart sorgfältig dargestelltem Oxyhaemoglobin bestimmte Otto neuerdings die für die spectrophotometrische Bestimmung wichtigen Extinctionscoëfficienten und zugehörigen Werthe genau unter den von v. Noorden***) eingehaltenen Bedingungen. Im Mittel von 4 Versuchen

*) Vergl. Sotnitschewsky, diese Zeitschrift **19**, 512.

) Zeitschrift f. physiologische Chemie **7, 57.

***) Diese Zeitschrift **19**, 505.

wurde $A_0 = 0{,}001345$, $A^1_0 = 0{,}001014$, der Quotient $\frac{A_0}{A^1_0} = 1{,}33$, somit identisch mit dem beim Hundeblut ermittelten gefunden.

Ueber krystallisirtes Methämoglobin. Dasselbe konnte bisher nicht in Krystallen erhalten werden. G. Hüfner und J. Otto*) erhielten es wiederholt beim Umkrystallisiren des Oxyhämoglobins aus Schweineblut in Form eines Breies von feinen, braunen Nadeln, deren Lösung das charakteristische Spectralbild darbot. Rasch und sicher gelingt die Darstellung der Krystalle, wenn man eine concentrirte Lösung des frisch bereiteten Oxyhämoglobins mit einer kleinen Menge rothen Blutlaugensalzes — für ein halbes Liter einer möglichst concentrirten, warm bereiteten Lösung genügen ein oder zwei Kryställchen von der Grösse eines Gerstenkorns — versetzt und kurze Zeit schüttelt. Die Farbe der Lösung geht dabei aus hellroth in ein dunkles Braun über. Auf Zusatz von Alkohol scheiden sich in der Kälte innerhalb eines oder mehrerer Tage die gewünschten Krystalle ab.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Methämoglobins wurde jener des Oxyhämoglobins nahezu gleich gefunden. Seine Löslichkeit erschien etwas geringer. 100 *cc* Wasser lösten in einem Fall bei 0° 5,851 *g* auf. Seine Färbekraft ist geringer als die des Oxyhämoglobins. Die photometrischen Constanten A_m und A^1_m von in Wasser gelöstem Methämoglobin wurden zu 0,002602 und 0,001990 (gegen 0,01345 und 0,001014 beim Oxyhämoglobin) gefunden. Vielleicht können dieselben für die spectrophotometrische Bestimmung von Methämoglobin im Harn Verwendung finden.

Das Verhalten des Kohlenoxydbluts zu Schwefelwasserstoff eignet sich nach E. Salkowski**) zur Unterscheidung desselben von gemeinem Blut. Verdünnt man sauerstoffhaltiges Blut so weit, dass eben die Trennung des Absorptionsbandes in zwei Streifen bei 1 *cm* dicker Schicht sichtbar wird, — etwa 20—24 Tropfen oder 0,9 *cc* Blut genügen auf 50 *cc* Wasser — versetzt die Lösung im Reagensglas mit $^1/_2$—$^3/_4$ Volum gesättigten Schwefelwasserstoffwassers und schüttelt, so geht die rothe Farbe innerhalb einiger Minuten in Schmutziggrün über.

Unter den gleichen Bedingungen ändert Kohlenoxydblut seine rothe Farbe kaum merklich. In beiden Fällen entsteht allmählich ein flockiger Niederschlag, der sich langsam absetzt; trotzdem ist der Farben-

*) Zeitschrift f. physiologische Chemie **7**, 65.

) Zeitschrift f. physiologische Chemie **7, 114.

unterschied sehr deutlich wahrzunehmen, namentlich am Schaum, der in dem einen Fall schmutziggrün in dem anderen roth erscheint. Schmilzt man die Röhren, in denen die Lösungen enthalten sind, zu, so hält sich der charakteristische Unterschied monatelang, was für forensische Zwecke von Bedeutung sein könnte. Gemenge von Kohlenoxydblut und gemeinem Blut zeigen das Verhalten minder deutlich, doch verhalten sich noch Mischungen von gleichen Theilen beider Blutarten dem Kohlenoxydblut sehr ähnlich. — Eine etwas einfachere Form die Reaction anzustellen ist folgende: man füllt ein Reagensglas von gewöhnlicher Weite etwa zu $^1/_3$ mit Schwefelwasserstoffwasser, fügt 2—3 Tropfen Blut hinzu und schüttelt. Doch darf das Schütteln mit Luft nicht allzulang fortgesetzt werden, da das Kohlenoxydblut dabei allmählich zersetzt wird.

Zum Nachweis des Paralbumins kann die Eigenschaft paralbuminhaltiger Cystenflüssigkeiten benutzt werden, beim Erhitzen unter keinen Umständen, auch nicht beim vorsichtigsten Zusatz von Essigsäure, völlig zu coaguliren*). Da es auch bei einfach serösen Flüssigkeiten nicht immer leicht ist, die zur Coagulation nöthige Säuremenge zu treffen, wie es für das Erhalten klarer Filtrate unbedingt erforderlich ist, so empfiehlt E. Salkowski**), die zu prüfende, verdünnte Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung zu färben, zum Kochen zu erhitzen und nun aus einer Bürette $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure unter Umschütteln zuzutropfen bis die rothe Farbe verschwunden ist. Hierauf wird nochmals erhitzt und wenn die Rothfärbung wieder aufgetreten sein sollte, auf's Neue Säure zugesetzt. Seröse Flüssigkeiten geben, so behandelt, stets klare Filtrate. Ein trübes Filtrat deutet auf Paralbumingehalt.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Die Zerstörung von Leichentheilen etc. behufs Untersuchung derselben auf anorganische Bestandtheile führt Paul Jeserich***) nicht mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wie Fresenius und v. Babo, sondern, um keine Basen in die Reactionsmasse zu bringen, mit Chlor-

*) Vergl. Huppert, diese Zeitschrift **16**, 248.

) Zeitschrift f. physiologische Chemie **7, 118.

***) Repert. d. analyt. Chemie **2**, 369.

säure und Salzsäure aus. Erstere kommt gegenwärtig genügend rein in den Handel. Die Methode gestattet auch den Nachweis grösserer Mengen Alkalien im Untersuchungsobject, was z. B. bei Vergiftungen mit Kleesalz, Seife etc. von grosser Wichtigkeit ist. Die von Sonnenschein begonnenen, im Verein mit Jeserich fortgesetzten und von letzterem vollendeten ausführlichen Arbeiten haben ergeben, dass man am besten die gut zerkleinerten organischen Massen mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei anrührt, nach Zufügung von etwas Chlorsäure langsam und vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt und in kleinen Portionen allmählich noch Chlorsäure zugibt. Schon nach kurzer Zeit zeigt sich durch Einwirkung der Chlorsäure die ganze Masse schwammartig aufgetrieben, und nur einzelne schwer angreifbare Stückchen besitzen noch eine festere Structur. Jetzt setzt man nach und nach geringe Mengen Salzsäure zu, wobei man sorgfältig darauf zu achten hat, dass die Chlorsäure stets im Ueberschuss vorhanden ist.**) Fast augenblicklich tritt unter reichlicher Chlorentwickelung eine energische Zerstörung der organischen Substanzen ein, welche binnen kurzer Zeit in einen gleichmässigen, dünnen Brei verwandelt sind. Nach circa 2—3 Stunden ist die Zerstörung vollendet, man verdünnt die noch warme Reactionsflüssigkeit mit wenig destillirtem Wasser, lässt langsam erkalten, durchsticht die meist krystallinisch erstarrte Fettschicht und giesst die darunter befindliche, schwach gelbliche, fast stets klare Flüssigkeit ab, um sie nach dem üblichen Gange zu analysiren.

Die ganze Operation wird entweder in offener Schale, oder, falls dies angezeigt erscheint, in einem mit Vorlage versehenen Kolben vorgenommen. Zu beachten ist, dass durch das Verdunsten auf dem Wasserbade die Chlorsäure nicht zu concentrirt werde, weil sonst unter Schwärzung der Massen eine zu heftige Reaction eintritt, welche sich oft bis zu kleinen, mit lebhafter Feuererscheinung stattfindenden, localen Explosionen steigert. Wird die Flüssigkeit zu concentrirt, so muss man sie mit destillirtem Wasser verdünnen. Ist die Zerstörung nach dem ersten Concentriren mit Chlorsäure nicht die gewünschte, so wird ein zweiter Zusatz von Wasser und Chlorsäure stets das verlangte Resultat ergeben.

Ich habe die Zerstörung mit Chlorsäure*) bis jetzt achtmal bei

**) was leicht am Eintritt der Chlorentwickelung bei Zufügung einiger Tropfen Salzsäure erkannt wird.

*) Das von mir benutzte Präparat ist in der Fabrik von Dr. Th. Schuchardt zu Görlitz für den vorliegenden Zweck in entsprechender Reinheit dargestellt worden.

verschiedenen Leichentheilen ausgeführt, und stets war die Zerstörung eine ganz ausgezeichnete. Gegen Ende der Operation füge ich der noch warmen Flüssigkeit wenig überschüssige Salzsäure zu und lasse vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases stehen, bis der grössere Theil des freien Chlors entwichen ist. W. L.

Nachweis des Arseniks in Geweben, Tapeten etc. Nach H. Fleck*) werden die zerschnittenen Untersuchungsobjecte mit 50—100 *g* reiner 25 procentiger Schwefelsäure 18—24 Stunden lang bei 50—60 ° C. digerirt. Hierbei schliesst die Schwefelsäure sowohl animalische wie vegetabilische Fasern derartig auf, dass ein Verbleiben von Arsenik in denselben unmöglich ist. Sollten, was höchst selten der Fall ist, nach der Digestion noch Farbenreste auf dem Objecte zu erkennen sein, so genügt ein Zusatz von 3—5 *g* reiner Salpetersäure von 1,24 spec. Gew. auf 100 *g* 25 procentiger Schwefelsäure, um bei der angegebenen Temperatur und Digestionsdauer Zersetzung und Lösung der Farben, sowie Aufschliessung des Faserstoffes vollständig sicher zu stellen. Man filtrirt nun von den unlöslich gebliebenen Gewebselementen ab, wäscht letztere gut aus, verdampft, falls Salpetersäure angewendet war (anderenfalls nicht), die Lösungen in einer Porzellanschale bis zur völligen Verflüchtigung der Salpetersäure und bringt das Volumen der Flüssigkeit in jedem Falle auf 200 *cc.* **)

Nun werden in dem mit 10 *g* Zink beschickten Marsh'schen Apparat 20 *cc* der erkalteten Farbstofflösung wie gewöhnlich geprüft. Tritt nach halbstündiger Gasentwickelung (1 *l* Gas in 15 Minuten) kein Arsenspiegel auf, so bringt man weitere 20 *cc* Farbstofflösung in den Apparat und wiederholt dies von halber zu halber Stunde bis entweder ein Arsenspiegel sichtbar wird, oder bis alle Flüssigkeit verbraucht ist. Tritt dagegen nach Zusatz der ersten 20—30 *cc* Lösung ein lebhafterer Gasstrom und im geglühten Glasrohr innerhalb der ersten 10 Minuten

*) Repert. d. analyt. Chemie **3**, 20.

**) Vor Beginn der analytischen Untersuchung prüft man die Reagentien, indem man bei einem Versuch 200 *g* der 25 procentigen Schwefelsäure mit 10 *g* granulirtem Zink (und einem Stückchen Platinblech), in einem zweiten Versuche 20 *g* Salpetersäure nach vorheriger Verdunstung mit 100 *g* Schwefelsäure im Marsh'schen Apparate prüft. Die Reagentien sind relativ rein, wenn bei einem Gasstrom von höchstens 200 *cc* in 3 Minuten bei Zimmertemperatur und während einer halbstündigen Gasentwickelung in einem schwer schmelzbaren Glasrohr von 2 *mm* Durchmesser bei halbstündigem Glühen desselben kein Arsenspiegel zum Vorschein kommt.

ein deutlicher Arsenspiegel auf, so handelt es sich um mehr als um Zehntelmilligramme Arsen, und man muss behufs Bestimmung dasselbe durch Fällen des Restes der Farbstofflösung mit Schwefelwasserstoff abscheiden. Der Niederschlag wird an der Luft getrocknet, mit Alkohol befeuchtet, mit Schwefelkohlenstoff gut ausgewaschen, hierauf in Ammon gelöst, mit reiner Schwefelsäure ausgefällt, auf tarirtem Filter gesammelt und gewogen. Die Resultate fallen in der Regel etwas zu hoch aus. Hat man mehr als 5 *mg* Schwefelarsen erhalten, so kann man dieselben mittelst Salpetersäure oxydiren und die gebildete Arsensäure nach bekannten Methoden bestimmen.

G. Thoms*) schlägt folgende »Normen für eine allgemeine Tapeten-Controle« vor, welche er im Verein mit mehreren anderen Gelehrten entworfen und bearbeitet hat:

»§. 1. Die Untersuchung von Tapeten auf einen etwaigen Arsengehalt hat im Apparat von Marsh und zwar unter Benutzung einer frisch gefüllten Chlorcalciumkaliröhre**), sowie chemisch reinen Zinks und chemisch reiner Schwefelsäure zu geschehen.***)

§. 2. Von den fraglichen Tapeten werden stets genau 100 *qcm* für die Prüfung benutzt. Dieses Stück muss mit 50 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 Volumtheil Schwefelsäure, 7 Volumtheile Wasser) entweder eine halbe Stunde lang gekocht oder mindestens 2 Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt werden. Die erhaltene Lösung wird vom Rückstande abfiltrirt und alsdann erst in den Marsh'schen Apparat gebracht; †) sollte dieselbe in Folge eines Gehaltes an organischen Substanzen (Leim) so stark schäumen, dass der Versuch misslingt, so genügt es, das zu untersuchende Tapetenstück (100 *qcm*) zunächst mit 50 *cc* concentrirter Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) zu übergiessen, die Säure durch Eindampfen zu verflüchtigen und erst den Rückstand mit 50 *cc* der vorgeschriebenen Schwefelsäure aufzunehmen. Ein solches Aufschäumen tritt indessen nur selten ein. Hin und wieder wird die

*) Die landwirthschaftlich-chemische Versuchs- und Samen-Control-Station am Polytechnikum zu Riga. Bericht über deren Thätigkeit Heft 4 (Riga, Moskau J. Deubner 1882) S. 156. Vom Verfasser eingesandt.

**) Eine zur Hälfte mit Kalihydrat, zur anderen Hälfte mit geglühtem Chlorcalcium gefüllte Trockenröhre.

***) In Anmerkungen beschreibt Verfasser die von ihm benutzte Form des Marsh'schen Apparates, welche er auch abbildet.

†) Man filtrirt durch ein trockenes Filter von circa 10 *cm* im Durchmesser und lässt nur abtropfen; ein nachträgliches Auswaschen findet nicht statt.

Untersuchung auch durch sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas respective Abscheidung unlöslichen Schwefelarsens aus der Tapetenlösung gestört, falls nämlich Schwefelmetalle in der betreffenden Tapete enthalten waren. Diesem Uebelstande kann eventuell entgegengetreten werden, indem man die in Frage kommende Tapete gleich den leimhaltigen Tapeten mit concentrirter Salpetersäure behandelt.

Anmerkung. Ist das Muster kein einfarbiges, so muss darauf geachtet werden, dass sämmtliche Farben desselben auf dem zur Untersuchung gelangenden Stücke vertreten sind. Bei sehr ausgedehnten Mustern (Blumen, Arabesken, Landschaften), muss ebenfalls das ganze Muster geprüft werden, doch soll das in den Apparat gelangende Quantum der Lösung nur einem Stücke von 100 *qcm* entsprechen. Haben in einem solchen Falle z. B. 1000 *qcm* der betreffenden Tapete 500 *cc* Lösung geliefert, so würden davon nur 50 *cc* Lösung, entsprechend 100 *qcm*, im Apparat geprüft werden.

§. 3. Die Dauer des Versuchs beträgt 10 Minuten. Vor Beginn desselben muss bereits sämmtliche atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt und das ausströmende Wasserstoffgas entzündet worden sein.

Anmerkung. Das auf die Analyse Bezug habende Attest wird je nach den analytischen Ergebnissen unter Benutzung folgender Bezeichnungen ausgestellt.

a. Stark arsenhaltig. Nach 10 Minuten starker, gegen ein Kerzenlicht undurchsichtiger Anflug vor dem glühenden Theile der Röhre; gleichzeitig muss man verstärkte Gasentwickelung, intensive Blaufärbung der an der Spitze des Apparates brennenden Flamme und erhebliche Vergrösserung letzterer haben beobachten können. In einem solchen Falle treten die bekannten Flecken oder Arsenspiegel meist schon nach 2—3 Minuten auf einer kalten (glasirten) Porzellanfläche auf, welche in die Flamme hinein gehalten wird. Liegt von vorne herein der Verdacht vor, die fragliche Tapete könnte stark arsenhaltig sein, so empfiehlt es sich, von der Tapetenlösung nur Tropfen um Tropfen in den Apparat gelangen zu lassen, denn wollte man in diesem Falle das Gesammtquantum mit einem mal eingiessen, so würde man sich unnütz der Gefahr einer Vergiftung durch Arsenwasserstoffgas oder dessen Oxydationsproducte aussetzen. Es genügen in der That häufig schon 2—3 Tropfen der vorschriftsmässig aus einer stark arsenhaltigen Tapete hergestellten Lösung, um in kürzester Frist (2—3 Minuten) einen deutlichen Arsenspiegel zu erzeugen.

b. Arsenhaltig. Nach 10 Minuten starker bis undurchsichtiger Anflug, ohne dass jedoch Blaufärbung der Flamme beobachtet werden konnte. Das vorhandene Arsenwasserstoffgas wird vollständig, oder wenigstens zum allergrössten Theile, durch den glühenden Theil der Röhre zerlegt, so dass meist keine oder nur ganz schwache Arsenflecken auf der in die Flamme gehaltenen, kalten (glasirten) Porzellanfläche erhalten werden können.

c. Spuren Arsens. Nach 10 Minuten deutlich wahrnehmbarer, aber im Maximum $^{1}/_{10}$ *mg* arseniger Säure entsprechender Anflug. Indem man sich zum Vergleich mehrere Normal-Spiegel herstellt, welche erhalten werden, indem man $^{1}/_{10}$ *mg* arseniger Säure, gelöst in 50 *cc* verdünnter Schwefelsäure, in den Marsh'schen Apparat bringt, kann man mit hinreichender Genauigkeit feststellen, ob ein vorliegender, aus 100 *qcm* Tapete gewonnener Anflug mehr oder weniger als $^{1}/_{10}$ *mg* arseniger Säure entspricht. — Die betreffenden »Normal-Spiegel«, welche man beliebig lange aufheben kann, müssen durch Einschmelzen vor Luftzutritt geschützt werden.*)

d. Arsenfrei. Nach 10 Minuten kein Anflug wahrnehmbar.

§. 4. Kleiderstoffe und ähnliche Gebrauchs-Gegenstände können nach denselben Principien wie Tapeten auf einen etwaigen Arsengehalt geprüft werden, während man, wo es sich um den Nachweis von Arsen in menschlichen oder thierischen Organen, Nahrungsmitteln u. s. w. handelt, die in den Lehrbüchern für gerichtliche Chemie etc. angegebenen umständlicheren Methoden anwenden muss.

§. 5. Alle Tapetenmuster, welche sich auf Grund einer Prüfung nach den vorstehenden Normen als stark arsenhaltig oder arsenhaltig herausstellen, sind als gesundheitsschädlich aus dem Handel auszuschliessen, während die arsenfreien und mit »Spuren Arsens« bezeichneten Tapeten für unschädlich gelten und verkauft werden dürfen.«

Bezüglich der weiteren, sehr ausführlichen Erörterungen des Verfassers über seine Normen, sowie der mitgetheilten Bedenken Dragendorff's**) kann hier nur auf das Original Bezug genommen werden. Mit Recht betont E. Reichardt***) in seinem die vorstehend im Re-

*) Auch bei der Herstellung von „Normal-Spiegeln" wird die Gasentwickelung selbstverständlich nach 10 Minuten unterbrochen.

**) S. 170 desselben Berichtes über die Versuchsstation zu Riga.

***) Archiv der Pharmacie **221**, 271.

ferat mitgetheilte Arbeit besprechenden Aufsatze über Schädlichkeit und Prüfung arsenhaltiger Tapeten und Farben, dass es nicht sowohl darauf ankomme, überhaupt Arsen nachzuweisen, als die Verbindungsform zu ermitteln, weil von letzterer die Schädlichkeit eventuell wesentlich abhängt. Statt des für weniger Geübte nicht ungefährlichen Marsh'schen Apparates empfiehlt Reichardt sein Verfahren mit stark saurer Silberlösung.*) Letzteres Verfahren hat zudem den Vortheil, dass man 1) das Arsen leicht quantitativ bestimmen kann und 2) niemals Täuschungen zu befürchten hat, wie sie bei Benutzung des Marsh'schen Apparates durch Bildung von Zinkspiegeln**) eintreten können.

Die Apparate zur Ausscheidung des Arseniks mit nachfolgender quantitativer Bestimmung und zum schnellen und sichersten Nachweis des Arseniks in forensischen Fällen, welche J. A. Kaiser***) beschrieben und abgebildet hat, verfehle ich nicht unter Bezugnahme auf die Abhandlung desselben Autors in dieser Zeitschrift **14**, 255 hier zu erwähnen.

Ueber die toxische Wirkung des Hydroxylamins haben C. Raimondi und G. Bertoni†) eine Abhandlung veröffentlicht, auf welche bei dem rein theoretischen Werthe derselben hier nur aufmerksam gemacht wird.

Ueber Fäulniss- und Leichenalkaloide hat Dragendorff††) durch Gräbner ausgedehnte Versuche anstellen lassen. Die Mittheilungen beziehen sich natürlich in erster Linie auf den bekannten Dragendorff'schen Gang zur Ermittelung der Alkaloide. Bei Befolgung desselben werden, falls es sich um Untersuchung von Leichentheilen, Resten von Nahrungsmitteln etc. handelt durch mehrere der vorgeschriebenen Ausschüttelungsflüssigkeiten†††) Fäulnissalkaloide isolirt, doch erschweren dieselben (falls man die Anwendung des Amylalkohols mög-

*) Diese Zeitschrift **21**, 308.

) Bei Entwickelung des Wasserstoffgases aus Zink und Salzsäure kann Zinkwasserstoff entstehen, welcher sich unter Bildung eines Zinkspiegels zersetzt; letzterer ist in verdünnter Salzsäure löslich, der Arsenspiegel nicht. Vergleiche Wackenroder, Archiv d. Pharm. **120, 14. W. L.

***) Festschrift zu Ehren des 25 jährigen Bestandes einer Gemeinsamen Kantonsschule zu St. Gallen. 1882. S. 22 und 26; vom Verfasser eingesandt.

†) Gazzetta Chimica Italiana **12**, 1882; von den Verfassern eingesandt.

††) Beiträge zur gerichtlichen Chemie; Pharm. Zeitschr. f. Russland **21**, 512 u. f.

†††) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 622.

lichst beschränkt) die Erkennung gleichzeitig vorhandener Pflanzenalkaloide erst da, wo es, wie z. B. beim Cinchonin, an guten Specialreactionen fehlt. Zudem kann man den Lösungen in Benzin, Chloroform, Amylalkohol nach vollendeter Ausschüttelung durch 5—6 mal wiederholtes Waschen mit destillirtem Wasser den grössten Theil der Fäulnissalkaloide wieder entziehen. Die Benzinlösungen von Veratrin und Strychnin, sowie die Chloroform- und Amylalkohollösungen von Morphin geben diese Alkaloide beim Waschen mit Wasser nicht ab. Nach Birkenwald's Versuchen gehen die aus saurer Lösung auszuschüttelnden stickstofffreien Gifte beim Waschen ihrer Lösungen mit Wasser weniger in letzteres über, als die aus saurer Lösung ausgeschüttelten Alkaloide (Narceïn etc.). Die aus alkalischer Lösung erhaltenen Ausschüttelungen gestatten meist das Waschen ohne dabei ihr Alkaloid zu verlieren; in alkalischen Petroleumätherausschüttelungen von Strychnin, Brucin, Veratrin war nach wiederholtem Waschen kein Alkaloid. *)

Petroleumäther entzieht sauren wässrigen Auszügen nichts, was mit Alkaloiden oder den durch diese Flüssigkeit isolirbaren Bitterstoffen etc. verwechselt werden könnte, und nimmt aus alkalischen Auszügen fast nie Spuren einer alkaloidisch reagirenden Substanz auf. Dieses Verhalten ist ganz besonders wichtig bei Untersuchungen auf flüchtige Alkaloide — Coniin, Nicotin — welche bekanntlich leicht mit Ptomaïnen verwechselt werden können, und von berühmten Forschern verwechselt worden sind. Bisweilen erhält man nach meinen Erfahrungen bei Verdunstung des Petroleumätherauszuges Krystalle von reinem Schwefel. Ich mache auf diesen Umstand aufmerksam, weil das Erscheinen dieses Körpers bei der Untersuchung auf Alkaloide in der Literatur meines Wissens bisher noch nicht erwähnt ist. W. L.

*) Lösungen von je 1 und 5 *mg* in 20 *cc* angesäuertem Wasser wurden zweimal mit je 10 *cc* Benzin oder Chloroform etc. ausgeschüttelt. Die abgehobenen, vereinigten Benzin- und Chloroformmengen wurden 5 mal mit je dem 4—5 fachen Volumen Wasser geschüttelt. Es liessen sich in der Benzinausschüttelung dann nachweisen Cantharidin, Santonin, nicht sicher nachweisen Digitalin und Caffeïn, in der Chloroformausschüttelung sicher erkennen Digitalin und vielleicht Saponin, nicht sicher Colchicin, Theobromin, Narceïn, Pikrotoxin.

Aus ammoniakalischer Lösung von je 1 *mg* in 20 *cc* Wasser liessen sich bei ähnlicher Behandlung sicher wieder isoliren: Durch Petroleumäther Coniin, Nicotin; durch Benzin Anilin, Strychnin, Chinin, Veratrin, Emetin, Atropin, Narcotin, Aconitin, Delphinoidin. Nicht nachweisen liessen sich in der Petroleumätherausschüttelung Strychnin, Chinin, Veratrin, Emetin und Brucin, letzteres auch nicht in der Benzinausschüttelung.

Benzin entzieht sauren Lösungen, reichlicher noch als alkalischen. Substanzen, welche sich mit Schwefelsäure bräunen, mit Jod trüben und welche Jodsäure sowie Ferridcyankalium reduciren; fast niemals werden diese Substanzen jedoch in solcher Menge isolirt, um mit ihnen die Gold- und Platinchlorid-, Kaliumquecksilberjodid-, Pikrinsäure- und die sonstigen wichtigen Gruppenreactionen der Alkaloide erhalten zu können. Für die aus ammoniakalischer Lösung ausgeschüttelten Pflanzenalkaloide *) ist durch Gegenwart der Ptomaïne keine Störung der respectiven Specialreactionen zu fürchten. Bei den aus saurer Lösung auszuschüttelnden Körpern werden die Farbenreactionen mit denen der Ptomaïne nicht verwechselt, auch wohl nicht durch Gegenwart der letzteren verdeckt, doch muss für den einzelnen Fall die Entscheidung über das Letztere vorbehalten bleiben.

Die Chloroformausschüttelungen verhalten sich ähnlich den Benzinausschüttelungen.

Amylalkohol besitzt von allen bei der Dragendorff'schen Methode verwendeten Ausschüttelungsflüssigkeiten das grösste Aufnahmevermögen für Fäulnissalkaloide. Da von den wichtigeren Alkaloiden jedoch nur Solanin und Morphin die Anwendung dieser Flüssigkeit nöthig machen, so ist der Fehler, welcher durch diesen Umstand für den Nachweis derselben erwächst, nicht allzuhoch anzuschlagen.

In Bezug auf das Solanin behält Dragendorff sich weitere Mittheilungen vor.**) Morphin unterscheidet sich von den Fäulnissalkaloiden. mit denen es gegen Jodsäure und Ferridcyankalium ähnlich reagirt, durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid, welches die Ptomaïne nicht theilen, sowie auch bezüglich der Reactionen mit Fröhde's Reagens und Schwefel- und Salpetersäure. Man hüte sich, mit dem aus amylalkoholischer Lösung erhaltenen Rückstande Reactionen anzustellen, bevor die letzten Antheile des schwer flüchtigen, und von den ausgeschüttelten harzigen Massen fest zurückgehaltenen Lösungsmittels verdunstet sind.

Als Erkennungsmittel für Fäulnissalkaloide scheint Jodjodwasserstoff noch etwas empfindlicher zu sein als Jodjodkalium. Jodsäure und die Mischung von Ferridcyankalium mit Eisenchlorid, auch Phosphormolybdänsäure + Ammoniak zeigen durch ihre Reactionen gleichfalls schon

*) welche in Dragendorff's bekannter „Ermittelung von Giften" genannt sind.

) Vergl. diese Zeischrift **21, 620.

kleine Mengen von Fäulnissalkaloiden an. Mit dem von Trottarelli*) als Reagens für Ptomaïne empfohlenen Palladiumnitrat + Nitroprussidnatrium hat Gräbner bei mehrfachen Versuchen stets negative Resultate erhalten. Mit Kaliumquecksilberjodid, Gerbsäure,**) Platinchlorid erhielt Gräbner nur in Aether- und Amylalkoholausschüttelungen deutliche Niederschläge, mit Pikrinsäure nur in den seltensten Fällen (auch in den Rückständen der Benzin- und Chloroformausschüttelungen). Etwas häufiger geben diese mit Goldchlorid Niederschläge, welche in den Rückständen der Aether- und Amylalkoholausschüttelungen fast immer eintraten. Einige male wurden diese Präparate schnell durch Reduction violett. Concentrirte Schwefelsäure färbt die ausgeschüttelten Fäulnissproducte meist braun, hier und da mit schwacher röthlicher Beimischung, niemals violett; gleiches gilt von der Mischung mit Schwefelsäure und Bichromat,***) welche in der Regel braungrün oder rein grün wurde; Schwefelsäure und Brom färbten nur selten röthlich, meist braun, zuweilen unter Trübung (bei meinen Versuchen mit Aetherextracten trat durch Brom meist mehr oder minder deutliche Entfärbung der Schwefelsäurelösung ein W. L.). Schwefelsäure und Zucker veranlassten mitunter in Amylalkoholausschüttelungen Rothfärbung, welche vielleicht zum Theil auf Zersetzungsproducte von Gallen- oder Leberbestandtheilen zurückgeführt werden müssen. Selenschwefelsäure färbte beim Erwärmen mitunter die Rückstände der Amylalkoholausschüttelungen röthlich violett, niemals geschah dies aber bei Anwendung von Alkoholschwefelsäure, welche demnach besondere Beachtung verdient, wenn es sich um die Frage handelt, ob Solanin abgeschieden sei. Fröhde's Reagens

*) Annali univers. di med. e chir. V. 247 p. 329 (1879).

**) Nach meinen Erfahrungen geben die Aetherausschüttelungen der Fäulnissalkaloide sowohl aus saurer als auch aus alkalischer Lösung Verdunstungsrückstände, deren wässrige (eventuell durch Zugabe einer Spur Schwefelsäure bewirkte) Lösung mit wenig Gerbsäure sich mehr oder minder trübt, der entstandene Niederschlag ist jedoch in einem Ueberschuss der Gerbsäure löslich. W. L.

***) Ich habe in einem Falle bei Einführung kleiner Körnchen Bichromat in die Lösung des aus alkalischer Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelten Leichenalkaloides in concentrirter Schwefelsäure violette, wenn auch nicht ganz deutliche Streifen erhalten. Wurde die Lösung in concentrirter Schwefelsäure erst etwas über 100° C. erhitzt, erkalten gelassen und nun Bichromat eingeführt, so entstanden keine violetten Streifen mehr. Ceroxyd gab mit der schwefelsauren Lösung keine Farbenreaction. Der Alkaloidrückstand schmeckte nicht bitter. Ich habe in dem betreffenden Falle mein Gutachten dahin abgegeben, dass ein strychninähnliches Ptomaïn gefunden sei, wie dasselbe auch von Ciotto beziehungsweise Selmi beobachtet worden ist (vergl. Th. Husemann, Archiv d. Pharm. **219**, 187). Ich bemerke, dass nach Ausweis des Sectionsprotokolles der Knabe, aus dessen tractus intestinalis die strychninähnliche Substanz isolirt war, an Magendarmentzündung zu Grunde gegangen war. Aus den andern Organen des Knaben wurde kein strychninähnlicher Körper erhalten. W. L.

nahm nur mit einigen Rückständen von Amylalkohol- und Aetherausschüttelungen blaue, und nur einmal violette Färbung an; meist wurde es durch die Verdunstungsrückstände der Benzin- und Chloroformausschüttelungen braun oder grünbraun.

Untersuchungen über die Bildung der Ptomaïne von E. Paterno und Spica*) können hier nur erwähnt werden, da sich die mit vielen sehr speciellen Angaben ausgestattete Veröffentlichung nicht im Auszuge wiedergeben lässt. Dasselbe gilt von der Arbeit M. Nencki's**) »Zur Geschichte der basischen Fäulnissproducte«, in welcher der Autor nachweist, dass er zuerst ein »Ptomaïn« als aromatische Base, wahrscheinlich als ein Isophenyläthylamin erkannt habe.

Ueber den Nachweis des Gelsemins bemerkt Dragendorff***) unter Bezugnahme auf seine früheren Mittheilungen,†) dass das Gelsemin, ähnlich dem Strychnin, mitunter aus alkalischer Lösung schon in Petroleumäther übergehe und dann auch wohl recht reine Farbenreactionen gebe, dass aber auf diesem Wege das Gelsemin eben so wenig sicher nachgewiesen werden kann, wie das Strychnin.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Das Aequivalentgewicht des Mangans ist von James Dewar und Alexander Scott††) neuerdings bestimmt worden. Die älteren Bestimmungen von Turner, Berzelius, Dumas, Brandes und von Hauer gaben alle etwa 27,5, die von Schneider und Rewack ausgeführten ergaben etwa 27 (O = 8). Dieselben sind entweder durch Bestimmung des Chlorgehaltes im Manganchlorür, durch die Analyse des kohlensauren oder oxalsauren Salzes, durch Ueberführen des Manganoxyduls in schwefelsaures Salz, oder des schwefelsauren Manganoxyduls in Schwefelmetall, oder schliesslich durch Ueberführen des Manganoxyduloxyds in Oxydul beim Erhitzen im Wasserstoffstrom ausgeführt worden. Die Verfasser haben einen gänzlich anderen Weg eingeschlagen. Sie gingen von dem leicht rein darzustellenden übermangansauren Silberoxyd aus und versuchten zunächst das Aequivalent aus der Gewichtsabnahme beim Glühen im Wasserstoffstrome zu ermitteln, wobei

*) Moniteur scientifique [3. sér.] **12**, 580.
) Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **26, 47.
***) Pharm. Zeitschr. f. Russland **21**, 779.
†) Diese Zeitschrift **21**, 779.
††) Chem. News **47**, 98.

$Ag O, Mn_2 O_7$ in $Ag + 2 Mn O$ übergeht. Allein es gelang ihnen nicht, auf diese Weise übereinstimmende Resultate zu erhalten. Als Grund dafür vermuthen sie, dass entweder der Wasserstoff nicht absolut rein gewesen sei, oder dass der Rückstand eine gewisse Menge Gas durch Occlusion zurückgehalten habe. Deshalb verfuhren sie in der Weise, dass sie das übermangansaure Silberoxyd unter Zusatz eines Reductionsmittels (schwefliger Säure, ameisensauren Natrons, salpetrigsauren Kalis, Wasserstoffs) in verdünnter Salpetersäure lösten und dann in dieser Lösung das Silber bestimmten. Zu diesem Zweck fällten sie die Hauptmenge des Silbers mit einer nicht ganz hinreichenden, bekannten Menge von Bromkalium aus und bestimmten den Rest durch Titriren mit einer sehr verdünnten Bromkaliumlösung von bekanntem Gehalt. Dabei wurden alle Flüssigkeiten nicht gemessen sondern gewogen. Die Titrirungen wurden bei gelbem Lichte ausgeführt und überhaupt die von Stas angegebenen Vorsichtsmaassregeln eingehalten.

Das übermangansaure Silberoxyd wurde meist durch Fällen von übermangansaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd hergestellt, wobei man die Lösungen äquivalenter Mengen heiss zusammengoss und das Salz in feinen Nadeln erhielt. Einen Theil des Salzes bereiteten die Verfasser in der Weise, dass sie aus Chlorbaryum und übermangansaurem Silberoxyd zuerst übermangansauren Baryt darstellten und diesen — nach der Reinigung durch Krystallisation — durch schwefelsaures Silberoxyd wieder zersetzten. Das Salz lässt sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren und ist gar nicht hygroskopisch, wodurch es sich viel leichter genau abwägen lässt als z. B. Manganchlorür.

Die Verfasser erhielten bei ihren Bestimmungen folgende Zahlen.

No.	Angewandtes $Ag O, Mn_2 O_7$*) g	Verbrauchtes K Br*) g	Aequivalent des $Ag O, Mn_2 O_7$	Reductions-mittel
1.	6,5289	3,42385	227,094	schweflige Säure
2.	7,5378	3,9553	226,958	salpetrigsaures Kali
3.	6,1008	3,20166	226,937	salpetrigsaures Kali
4.	5,74647	3,00677	227,606	schweflige Säure
5.	6,16593	3,23602	226,918	ameisensaures Natron
6.	5,11329	2,6828	226,984	ameisensaures Natron
7.	5,07438	2,66204	227,013	salpetrigsaures Kali
8.	13,4484	7,05602	226,983	salpetrigsaures Kali
9.	12,5799	6,60065	226,972	Wasserstoff
10.	12,27025	6,43808	226,976	salpetrigsaures Kali

*) Die Gewichte sind auf den luftleeren Raum berechnet.

Es ergab sich, dass die schweflige Säure kein geeignetes Reductionsmittel ist, da bei Anwendung derselben immer ein kleiner unlöslicher Rückstand blieb. Die Verfasser glauben deshalb die beiden mit Hülfe dieses Reagens' ausgeführten Bestimmungen ausschliessen zu sollen und berechnen aus dem Mittel der übrigen 8 Versuche unter Annahme der Zahlen Θ = 16 und Ag = 107,93 das Atomgewicht Mn = **55,038**, woraus sich das Aequivalentgewicht (O = 8) ergibt zu Mn = **27,519**.

Das Aequivalentgewicht des Rubidiums*) hat Ch. F. Heycock**) durch Analysiren von Brom- und Chlorrubidium ausgeführt und dabei die Werthe 85,387 und 85,344 gefunden, von welchen er den letzteren für den richtigsten hält. Ob die Zahl sich auf O = 8 oder auf O = 7,98 bezieht, ist aus der mir zugänglichen Quelle nicht zu ersehen.

Das Aequivalentgewicht des Yttriums hat P. T. Cleve***) von neuem bestimmt, da zu der Zeit, als er seine früheren Bestimmungen †) ausführte, das Terbium nicht bekannt war und er deshalb die zu diesen Versuchen benutzte Yttererde nicht von Terbinerde befreit hatte. Die Trennung der Yttererde und Terbinerde konnte er nur so bewirken, dass er die salpetersaure Lösung der Erden mit Oxalsäure fractionirt fällte, von jeder Portion eine Aequivalentgewichtsbestimmung ausführte und diese Operation so lange fortsetzte, bis das Aequivalentgewicht constant blieb. Er erhielt auf diesem langwierigen und nur geringe Ausbeute liefernden Wege schliesslich 3—4 *g* reine Yttererde. Die letzten 4 Fractionen hatten beim Verwandeln in Sulfate Salze geliefert, deren Procentgehalt an Yttererde 48.507; 48,526; 48,497 und 48,494 war. Er führte nun in derselben Weise mit diesem Materiale noch 8 weitere Aequivalentgewichtsbestimmungen, also im ganzen 12, aus. Dieselben ergaben als Procentgehalt der schwefelsauren Yttererde an Yttererde

im Maximum	48,526
im Minimum	48,483
im Mittel	48,503

Hieraus berechnet sich für Θ = 16 das Atomgewicht des Yttriums zu **89,02**; demnach das Aequivalentgewicht für O = 8 und Yttererde Y_2O_3 zu **44,51**. Auf Θ = 15,9633 bezogen erhält man das Atomgewicht = **88,9**; demnach für O = 7,98 das Aequivalentgewicht = **44,45**.

*) Ueber die älteren Bestimmungen vergl. diese Zeitschrift **1**, 136, 518 und **18**, 132.

) Nature **26, 444. —. Beibl. z. den Ann. d. Phys. u. Chemie **6**, 838.

***) Comptes rendus **95**, 1225.

†) Vergl. diese Zeitschrift **13**, 111.

Zur Elektrolyse.

Von

Schucht.

Durch Herausgabe des trefflichen Werkes von Prof. A. Classen »quantitative Analyse auf elektrolytischem Wege« haben die Arbeiten über elektrolytische Fällungen der Metalle, wenn ich so sagen darf, einen Abschluss gefunden. Sind vielleicht noch hier und da zweckmässigere Aenderungen in Art und Concentration der Metalllösung zu treffen, so kennt man doch jetzt das Verhalten jedes in Lösung befindlichen Metalls zum Strome, man weiss, welche Metalle sich zur Bestimmung auf elektrolytischem Wege eignen und wie man das Metall am besten fällt.

Ueber die Ausscheidungen, die am positiven Pole stattfinden, über die Zusammensetzung der Superoxyde und über die Art der Bestimmung derselben ist verhältnissmässig noch wenig gearbeitet. Sind auch die Bedingungen, unter denen die Ausscheidung von Superoxyd zu vermeiden oder auf ein Minimum zu beschränken ist, bekannt, so werden doch nähere Mittheilungen über Superoxyde nicht unwichtig sein. In der Literatur, soweit sie mir zugänglich war, habe ich nur diesbezügliche Angaben von Luckow und Classen finden können.

Werden die Lösungen von Blei-, Thallium-, Silber-, Wismuth-, Nickel- und Kobaltsalzen zwischen Platinelektroden durch den galvanischen Strom zersetzt, so scheidet sich neben Metall an der negativen Elektrode das Oxyd an der positiven ab; Mangan fällt nur als Superoxyd. Die Bildung des Superoxyds wird bekanntlich durch das am positiven Pole im elektrolytischen Sauerstoff auftretende Ozon bewirkt, das in Lösung befindliche Oxyd wird höher oxydirt und abgeschieden. Seine Bildung ist zu vermindern oder gar zu verhindern durch Zusatz von leicht oxydirbaren Körpern, wie organische Säuren, Milchzucker, Glycerin etc., am besten durch im Ueberschuss hinzugesetzte Oxalsäure,

jedoch nur auf so lange, bis die organische Substanz in Kohlensäure übergeführt ist. Auf diese Weise trennt man nach Classen Metalle vom Mangan, um das Festhalten von Salzlösung durch das Mangansuperoxyd zu verhindern.

Bei Nickel-, Kobalt-, Silber- und Wismuthlösungen gelingt es oft, die Oxydabscheidung schon dadurch zu vermeiden, dass man dem Strome einen grösseren Widerstand entgegensetzt, also durch Vergrösserung des Abstandes der Elektroden.

Das Verhältniss zwischen der fallenden Menge Metall und Superoxyd ist kein constantes und abgesehen von der Concentration der Lösung, von der Stromstärke und von den secundären Einflüssen (Einwirkung des Wasserstoffs im status nascens) auch in sauren und alkalischen Lösungen ein verschiedenes. In sauren Lösungen bildet sich verhältnissmässig viel Superoxyd, in alkalischen wenig oder keins. Dieses hat seinen Grund darin, dass das Ozon hauptsächlich in sauren Lösungen auftritt und sich in alkalischen nur in geringen Mengen bildet; unter gewissen Bedingungen tritt in letztgenannten Lösungen kein Ozon auf. Die Menge des fallenden Superoxyds hängt ausserdem noch von der Temperatur der zu elektrolysirenden Salzlösungen ab; bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich bei gleicher Lösung, Zeit und Stromstärke mehr Superoxyd, als wenn ich die Lösung in der Wärme elektrolysirte. Die Differenz beruht einfach darauf, dass Ozon durch Wärme zerstört wird und in gewöhnlichen Sauerstoff übergeht.

Zu den Ozonbestimmungen benutzte ich s. Z. den von K. Freund*) zu Druckversuchen angewandten Apparat.

Sauerstoff mit Ozon entwickelte ich aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), liess das Gas durch Wasser streichen, um die eventuell mitgerissene Säure zu absorbiren und leitete es dann in eine Jodkaliumlösung. Das durch Ozon ausgeschiedene Jod titrirte ich mit $^1/_{10}$ Normallösung von unterschwefligsaurem Natron. Zur Messung der Stromstärke benutzte ich ein Voltameter und hielt den Strom so lange Zeit geschlossen, bis 1 Liter Knallgas entwickelt war.

Bei einer Temperatur der Zersetzungsflüssigkeit von 0° C. wurde zur Titration verbraucht $^1/_{10}$ Normallösung von unterschwefligsaurem Natron 3 *cc.*

---

*) Dissertation: galvanische Eigenschaften von wässrigen Metalllösungen, Breslau 1878.

$$3\,cc\,.\,0{,}0008 = 0{,}0024\,g\ \mathrm{O};\quad \frac{0{,}0024\,.\,1000}{1{,}4338} = 1{,}67\,cc$$

bei 12° C. . .	2 *cc*	= 0,0016 *g* O	=	1,11 «
« 18 « . .	1,1 *cc*	= 0,0009 « O	=	0,61 «
« 25 « . .	0,6 «	= 0,0005 « O	=	0,33 «
« 40 « . .	0,4 «	= 0,0003 « O	=	0,22 «
« 50 « . .	0,3 «	= 0,0002 « O	=	0,17 «

Immer ist aber, mit Ausnahme des Bleis und des Thalliums, in saurer Lösung die ausgeschiedene Menge des Metalls grösser als die des Superoxyds.

Blei.

Luckow*) hat uns gezeigt, dass aus sauren Lösungen, welcher Art auch die Säure sei, am leichtesten aber aus salpetersauren, sich das Blei als Superoxyd oder in einem nicht constant zusammengesetzten Gemische von Bleisuperoxyd mit Superoxydhydrat an der Anode ausscheidet. Nur stark saure Lösungen lassen alles Blei als Superoxyd fallen, die Fällung geht rasch vor sich, gleich bei Schliessung des Stromes, und erfolgt die vollständige Abscheidung nur bei Anwesenheit von mindestens 10 % freier Salpetersäure. Da mit zunehmender freier Säure auch der Strom verstärkt wird, so lagert sich auf der festsitzenden Schicht eine neue, lose klebende und leicht abfallende Superoxydschicht ab.

Bei Anwesenheit geringer Mengen anderer Metalle, die durch den Strom nur metallisch fallen, wie Kupfer, Quecksilber etc., fällt aus der nur geringe Mengen freier Salpetersäure enthaltenden Bleilösung nur Superoxyd aus.

Das ausgeschiedene Bleisuperoxyd hat zuerst hellbraune bis dunkelrothe, dann immer dunkler werdende, schliesslich sammtschwarze Farbe, und da die Schichtung desselben auf dem Platin keine gleichmässige ist, sondern verschiedene Dicke zeigt, bildet es die schönsten Farbenringe.

Das Bleisuperoxyd löst sich, wie alle höher oxydirten Oxyde, leicht in Salzsäure unter starker Chlorentwickelung, weit weniger leicht in Salpetersäure. Heisse Schwefelsäure zerlegt das Bleisuperoxyd in Sulfat und Sauerstoff; mit Ammoniak versetzt entsteht Bleioxyd, salpetersaures Ammon und Wasser.

Versuche haben mir gezeigt, dass die Menge des fallenden Superoxyds von der Art der Lösung und von der Stromstärke abhängt und bei

*) Diese Zeitschrift **8,** 24; **11,** 9, 12; **19,** 15.

sehr schwachem Strome und bei wenig Säure so minimal ist, dass ihre Menge gar nicht berücksichtigt zu werden braucht. Ist die Bleilösung sehr verdünnt, so beobachtet man fast keinen Strom, da die Bleilösungen an und für sich sehr schlechte Leiter der Elektricität sind.

Schwach saure, concentrirte Bleilösungen geben loses Superoxyd neben viel schwammigem, metallischem Blei.

Freies Alkali verringert die Ausscheidung von Superoxyd, wie wir oben sahen: schwach alkalische Lösungen, concentrirt und verdünnt, geben verhältnissmässig viel Superoxyd neben metallischem Blei, während stark alkalische kein Superoxyd fallen lassen.

W. C. May*) und A. Riche**) stellten quantitative Superoxydbestimmungsmethoden auf:

May: Abreiben des Superoxyds mittelst eines mit einem Stückchen Gummischlauch versehenen Glasstabes, Einbringen in Wasser, Filtriren, Auswaschen, Trocknen, getrennt vom Filter Erhitzen, Wägen als Oxyd.

Riche: Trocknen des Superoxyds, nach dem Waschen mit Wasser und concentrirtem Alkohol, bei 110 °C. oder unter einer Glocke neben concentrirter Schwefelsäure. Wägung als Superoxyd.

Das getrocknete Bleisuperoxyd ist nebst den oben genannten Superoxyden nicht so hygroskopisch, als dass es nicht als solches gewogen werden könnte, es behält auf der Wage lange Zeit constantes Gewicht.

Um das Bleisuperoxyd zu Bestimmungen verwenden zu können, biete man ihm eine grosse Fläche; man nimmt zweckmässig als positive Elektrode eine Platinschale, als negativen Pol die Platinscheibe. Die Form der Schale ist deshalb nothwendig, weil das Superoxyd, in grösserer Menge gefällt, nur theilweise haftet und theils in dünnen, losen Blättchen fällt. Ein Abhebern der salpetersauren Lösung ist erforderlich, da das Bleisuperoxyd wie alle Superoxyde, wie mich angestellte Versuche hierüber lehrten, in Salpetersäure nicht ganz unlöslich ist. Riche's Trockenmethode ergab mir keine constanten Resultate, woraus ich schloss, dass das Bleisuperoxyd nicht gleichmässig zusammengesetzt fällt. May's Glühmethode ergab ziemlich gut übereinstimmende Resultate, nur leidet das Platin durch das Glühen der Superoxyde sehr.

Nach beiden Methoden fielen jedoch die Ergebnisse immer zu hoch aus, da bei loser Fällung, vorzüglich bei zu schneller Bildung und somit bei zu schneller Uebereinanderlagerung der Theilchen, Salzlösung fest-

*) Diese Zeitschrift **14**, 347.

) Diese Zeitschrift **17, 219.

gehalten wird, die durch Auswaschen nur zum kleinsten Theil zu entfernen ist. Hauptsächlich ist dies der Fall bei Gegenwart von freiem Alkali, wie wir weiter unten sehen werden.

Um für gewöhnlich den Bleigehalt im Niederschlage zu ermitteln, verfuhr ich auf folgende Weise:

Ueber das getrocknete Superoxyd wurde in der Schale unter langsamem Erhitzen reine, trockne, gasförmige schweflige Säure, welche aus einer nicht zu weiten Glasspitze stark ausströmte, geleitet. Unter Erglühen bildet sich Bleisulfat, welches nach dem Erkalten unter dem Exsiccator als solches gewogen wird. Oder ich glühte das Superoxyd mit fein gepulvertem schwefligsaurem Ammon; die Masse muss eine rein weisse Farbe zeigen und glüht man nach Beendigung der Reaction noch circa 20 Minuten. Auch hierbei erhielt ich zu hohe Resultate.

Zur Analyse wurde das elektrolytisch gefällte Superoxyd mit heissem Wasser ausgewaschen und von anhaftenden Tropfen durch Tupfen mit Fliesspapier befreit. Ich trocknete anfangs $^1/_4$ Stunde lang im Luftbade bei 30—40 ^{0} C. und dann über concentrirter Schwefelsäure so lange bis das Gewicht constant blieb, es war somit alle mechanisch anhaftende Feuchtigkeit entfernt, ohne dass gleichzeitig chemisch gebundenes Wasser hinweggenommen wurde.

Wasserbestimmungen in aus freie Salpetersäure enthaltender Bleinitratlösung gefälltem Superoxyd direct ausgeführt, ergaben folgende Resultate:

0,52 %; 0,47 %; 1,02 %; 1,18 %; 1,0 % Wasser.

Um den Gehalt an Bleisuperoxyd kennen zu lernen, behandelte ich das Superoxyd mit Oxalsäure und berechnete aus der gefundenen Menge Kohlensäure das Bleisuperoxd nach der Gleichung:

$$PbO_2 + C_2H_2O_4 = PbO + 2\,CO_2 + H_2O.$$

	CO_2	PbO_2	Proc.
0,1091 *g* Superoxyd gaben mit Oxalsäure	0,0397 *g* =	0,1078 *g* =	98,20
0,1120 « « « « «	0,0407 « =	0,1105 « =	98,66
0,1188 « « « « «	0,0431 « =	0,1170 « =	98,48
0,1053 « « « « «	0,0382 « =	0,1038 « =	98,57

im Mittel 98,47 % PbO_2.

Wasserbestimmungen in aus alkalischen Bleilösungen gefälltem Superoxyd ergaben

5,5 %; 3,4 %; 4,81 %; 4,37 % H_2O.

Der Gehalt an Bleisuperoxyd ergibt sich aus folgenden Bestimmungen.

0,0672 *g* Superoxyd	gaben	0,0233 *g* CO_2	= 0,0632 *g* PbO_2	= 94,05 %
0,0515 «	«	« 0,0180 « «	= 0,0488 « «	= 94,75 «
0,0610 «	«	« 0,0211 « «	= 0,0573 « «	= 94,00 «
0,0573 «	«	« 0,0200 « «	= 0,0543 « «	= 94,76 «

im Mittel 94,38 % PbO_2.

Der Wassergehalt des Bleisuperoxyds ist, wie man sieht, ein sehr schwankender; das aus salpetersaurer Lösung erhaltene Superoxyd kann unter Umständen wasserfrei sein, was durch die secundären Einflüsse am positiven Pole bewirkt wird, wodurch die freie Säure dem Superoxyd allmählich Wasser entzieht.

Das aus alkalischen Lösungen gefällte Superoxyd hält das Alkali so fest, dass es nicht auszuwaschen ist: das Bleisuperoxyd spielt hier die Rolle einer Säure. Das vom Superoxyd mechanisch eingeschlossene salpetersaure Bleioxyd wird durch Glühen in Oxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff zersetzt; einen wesentlichen Einfluss auf das Endresultat übt dieser kleine Gehalt an Bleioxyd nicht aus.

Die Menge der mechanisch eingeschlossenen Substanz ist eine verschieden hohe, da bei einer Fällung von viel Superoxyd verhältnissmässig mehr Salzlösung eingeschlossen wird als bei Fällung von einigen wenigen Hundertstel Grammen. Auch schliesst das Superoxyd, das auf eine kleine Fläche gefällt wird, mehr Salzlösung ein, als wenn es sich auf einer grossen Fläche in dünner Schichtung niederschlagen kann.

Durch zahlreiche Analysen, die ich hier nicht sämmtlich wiedergeben kann, kam ich zu folgendem Schluss: bei viel freier Salpetersäure ist der Wassergehalt des elektrolytisch gefällten Bleisuperoxyds ein geringer, bei wenig ein verhältnissmässig hoher; bei viel freiem Alkali ein verhältnissmässig hoher, bei wenig ein geringer.

Aehnlich wie das Blei verhält sich das

Thallium.

Es fällt aus salpetersaurer Lösung je nach der Menge der freien Säure entweder nur als Sesquioxyd oder in geringen Mengen als Metall in silberweissen Blättchen; aus alkalischer als Sesquioxyd und Metall, letzteres mit bleigrauer Farbe. Wie die Bleilösungen sind auch die Thalliumlösungen schlechte Stromleiter.

Das Thalliumoxyd ähnelt in der Farbe dem Bleisuperoxyd, schmilzt beim starken Glühen unter Dunkelwerden und geht in Tl_2O über, als welche Verbindung es gewogen werden kann.

Silber.

Alle Silbersalzlösungen, mit Ausnahme der salpetersauren und derjenigen, welche eine sehr vorwiegende Menge freie Salpetersäure oder Nitrate enthalten, scheiden auf elektrolytischem Wege nur metallisches Silber ab; in genannten Lösungen bildet sich in geringen Mengen Superoxyd, das auf der Anode als grauschwarzer Beschlag haftet. Die grösste Menge Superoxyd entsteht bei Anwendung einer concentrirten, stark salpetersauren Silberlösung und eines starken Stromes. Ist die Lösung sehr verdünnt, so erhält man kein Superoxyd oder nur minimale Mengen, die meistens gegen Ende der Fällung wieder verschwinden.

Es bildet kleine, dunkel glänzende Krystalle, die ich unter dem Mikroskope als Octaëder erkannte; anfangs fällt das Superoxyd krystallinisch, später amorph. Beim Erhitzen auf 110° C. entwickelt es plötzlich unter schwacher Verpuffung Sauerstoff und geht durch Glühen vom Oxyd in metallisches Silber über. In Ammoniak löst es sich unter heftiger Stickstoffentwickelung:

$$3\,Ag_2\Theta_2 + 2\,NH_5\Theta = 3\,Ag_2\Theta + 5\,H_2\Theta + N_2.$$

Mit Schwefelsäure entwickelt das Superoxyd Sauerstoff und ist in Salpetersäure mit rother Farbe ohne Zersetzung löslich.

Ich stellte mir zu meinen Versuchen mehrere Gramme vom Silbersuperoxyd dar.

Zur Bestimmung des Gehaltes an $Ag_2\Theta_2$ wurde das Silbersuperoxyd wie das Bleisuperoxyd vorbereitet und mit Oxalsäure behandelt.

0,1265 *g*	Superoxyd gaben	0,0433 *g*	$C\Theta_2$	= 0,1220 *g*	$Ag_2\Theta_2$	= 96,44 %
0,1398 «	«	« 0,0475 «	«	= 0,1339 «	«	= 95,79 «
0,1311 «	«	« 0,0446 «	«	= 0,1259 «	«	= 96,03 «
0,1291 «	«	« 0,0438 «	«	= 0,1234 «	«	= 95,58 «

im Mittel 95,96 % $Ag_2\Theta_2$.

Da eine directe Wasserbestimmung wegen des Mitentweichens von Sauerstoff nicht auszuführen ist, so wandte ich folgende indirecte Bestimmung an:

Das Superoxyd trocknete ich bei 110° C. bis zum constanten Gewicht:

0,1518 *g*	verloren	0,0114 «	$(\Theta + H_2\Theta)$	= 7,51 %
0,1184 «	«	0,0086 «	«	= 7,26 «
0,1213 «	«	0,0093 «	«	= 7,67 «
0,1299 «	«	0,0097 «	«	= 7,48 «

im Mittel 7,48 % $\Theta + H_2\Theta$.

Berechnet man aus obigen Kohlensäurebestimmungen den Sauerstoffgehalt, der bei 110° C. weggeht, so erhält man 6,17 %, subtrahirt man diesen von 7,48 %, so findet man für Wasser 1,31 %.

Oben fanden wir 4,04 % Wasser + Salzlösung,
ab für Wasser 1,31 «
2,73 % Salzlösung,

bestehend aus salpetersaurem Silber und freier Salpetersäure; dass letztere eingeschlossen war, ersah ich daran, dass beim Glühen des Silbersuperoxyds rothe Dämpfe entwichen.

Zur Reduction meiner Silberrückstände, aus Rhodansilber bestehend, wende ich den galvanischen Strom an. Ich versetze das Salz in einer geräumigen Platinschale mit Schwefelsäure und benutze als positive Elektrode ein passendes, engmaschiges Platindrahtnetz. Unter lebhafter Gasentwickelung bildet sich in der Schale ein braunschwarzer Niederschlag, der beim Reiben Metallglanz annimmt. Zuerst fällt etwas Schwefelsilber, welches aber bei weiterer Einwirkung des Stromes bald reducirt wird. Am negativen Pole wird Blausäure frei, an der Anode bildet sich ein hellgelber Beschlag, der in Salpetersäure unlöslich ist, sich aber in Salzsäure leicht löst. Es ist dieser Körper eine Modification der Rhodanwasserstoffsäure und ist zusammengesetzt aus

$$2\,SCN + H_2S.$$

Die Abscheidung erfolgt ziemlich spät. Beim Verdünnen der salzsauren Lösung mit Wasser tritt Trübung ein, es scheidet sich die Säure wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser ab.

Wismuth.

Wismuthsalzlösungen erleiden durch die Einwirkung des elektrischen Stromes eine Zersetzung in Metall und Wismuthsäure. Letztere scheidet sich am positiven Pole in dünner Schichtung mit goldgelber Farbe ab, in dicker mit dunklerer, in's Rothe ziehender. Ihre Bildung geschieht allmählich, während die der oben angeführten Superoxyde gleich im Anfange der Fällung erfolgt. In Folge der secundären Wirkungen des Stromes verschwindet der Beschlag nach einiger Zeit wieder. Durch Glühen wird er citronengelb, vorübergehend dunkler bis braun, und geht in Bi_2O_3 über.

Ein nach dem Trocknen bei 40° gewogener Beschlag von 0,0063 *g* ergab nach dem Glühen ein Gewicht von 0,0061 *g*.

Nickel und Kobalt.

Bei der Elektrolyse der ammoniakalischen Lösung tritt an der positiven Elektrode das Sesquioxyd auf, dessen Abscheidung aber leicht durch einen Ueberschuss von Ammoniak verhindert wird. Die grössten Mengen Sesquioxyd, die ich erhielt, betrugen 3—3$^1/_2$ % vom Gehalt an gefälltem Metall.

Die Sesquioxyde lösen sich in Ammoniak unter Stickstoffentwickelung:

$$3\,Ni_2\,O_3 + 2\,NH_5\,O = 6\,Ni\,O + 5\,H_2\,O + N_2$$

und sind meist wasserfrei.

Bei 40° getrocknete Sesquioxyde wurden geglüht:

0,0041 *g* $Ni_2\,O_3$	gaben	nach	dem Glühen	0,0039 *g*
0,0038 «	«	«	« «	0,0038 «
0,0030 «	«	«	« «	0,0029 «
0,0032 «	«	«	« «	0,0032 «

Mangan.

Mangan ist das einzige Metall, welches durch den galvanischen Strom aus seinen Lösungen (Sulfat, Nitrat, Chlorür) nur als Superoxyd ausgeschieden wird. Es fällt gleich bei Schliessung des Stromes, erst braun, dann dunkler bis schwarz und glänzend.

Organische Säuren, sowie Eisenoxydul, Chromoxyd, Ammonsalze etc. verhindern die Bildung des Superoxyds und die Rothfärbung durch Uebermangansäure. In sehr verdünnten, stark salpetersauren Lösungen bildet sich nur Uebermangansäure, nach Riche*) soll sich eine Lösung, die $^1/_{1\,000\,000}$ *g* Mangan enthält, noch deutlich violettroth färben.

Beim Elektrolysiren einer manganhaltigen salpetersauren Kupferlösung**) schied sich die rothe Uebermangansäure in einer um die mit braunem Bleisuperoxyd bedeckte Platinscheibe schwimmenden Schicht ab. Mangansuperoxyd wurde nicht gefällt.

Das Superoxyd haftet am Platin fest, wenn die Menge der freien Säure nicht gross ist, höchstens 3 % beträgt, und der Strom nicht zu stark ist. Lässt man den Strom nach erfolgter Ausfällung des Superoxyds noch weiter einwirken, so löst es sich in Blättchen los. Nach A. Riche soll sich das Mangan in salpetersaurer Lösung als Superoxyd auch am negativen Pole abscheiden — der elektrolytische Wasserstoff

---

*) Diese Zeitschrift **17**, 217.

**) Es lag zur Analyse ein Cementkupfer vor mit einem Mangangehalte von 0,04 %.

reducirt die Salpetersäure bis zum Ammoniak und scheidet sich dann in der alkalischen Lösung am negativen Pole ab. Die Abscheidung von Mangansuperoxyd ist als ein Niederschlag zu betrachten, welcher durch Alkali und nicht direct durch den Strom bewirkt wird.

Mit Schwefelsäure versetzt entwickelt das Mangansuperoxyd Sauerstoff.

Um das Mangan im elektrolytisch gefällten Superoxyd zu bestimmen, glüht man in der Platinschale bei starker Hellrothgluth so lange, bis das Gewicht constant bleibt, etwa $^1/_2$ Stunde lang. Wägung erfolgt als $Mn_3\Theta_4$.

Zur Bestimmung des $Mn\Theta_2$ im Superoxyd wandte ich die Bunsen'sche Methode an. Nachdem das Superoxyd von der anhängenden Feuchtigkeit entfernt war, brachte ich eine abgewogene Menge in einen kleinen Glaskolben und übergoss mit circa 10 *cc* concentrirter Salzsäure und etwas Wasser. Das sich entwickelnde Chlor leitete ich in 20 *cc* 10procentige, wässrige, jodsäurefreie Jodkaliumlösung. Das ausgeschiedene Jod wurde mit $^1/_{10}$ Normalnatriumhyposulfitlösung (1 *cc* = 0,00435 *g* $Mn\Theta_2$) titrirt.

Zum Lösen des durch Chlor von 0,1025 *g* Superoxyd freigemachten Jods wurden verbraucht 19,5 *cc*.

19,5 × 0,00435 *g* $Mn\Theta_2$		= 0,0848 *g* MnO_2		= 82,73 %
0,0954 *g*	. . 18,3 *cc*	= 0,0796 «	«	= 83,43 «
0,0895 «	. . 17,1 «	= 0,0744 «	«	= 83,03 «
0,1002 «	. . 19,1 «	= 0,0830 «	«	= 82,83 «

im Mittel 83,0 % $Mn\Theta_2$.
Die Formel $Mn\Theta_2$, $H_2\Theta$
erfordert 82,85 % MnO_2.

Will man das Hydratwasser direct bestimmen, so trockne man bei circa 200° C. — ich fand

16,5 %; 16,1 %; 16,8 %; 16,3 % Wasser,

welche Gehalte mit der obigen Formel gut übereinstimmen.

Wirkt der elektrische Strom nach erfolgter Ausfällung weiter ein, so wird dem Superoxydhydrat Wasser entzogen und fand ich in mehreren Fällen

11,5 %; 10,4 %; 9,7 % $H_2\Theta$.

Die in Lösung bleibende, durch den Strom nicht auszufällende Uebermangansäure scheidet man durch Kochen mit Alkohol ab und glüht mit der Hauptmenge als $Mn_3\Theta_4$.

Die Glühmethode ist die genaueste und am schnellsten ausführbare Bestimmungsmethode des Mangansuperoxyds. Nach Riche findet man meist zu viel, da das Hydratwasser erst über 150 ° C. flüchtig ist. Ausserdem gibt die Glühmethode nach $^1/_2$ Stunde schon das Resultat.

Selen und Tellur.

Beide werden, sowohl aus sauren wie aus alkalischen Lösungen, durch den Strom sehr leicht reducirt. Selen fällt anfangs schön braunroth, dann immer dichter und dunkler, Tellur mit blauschwarzer Farbe, beide vollständig. Bei schwachem Strome ist die Abscheidung des Selens eine hinreichend feste, die des Tellurs fast immer eine lose; oft schwimmt das ausgeschiedene Tellur auf der Flüssigkeit. Bei Anwendung eines starken Stromes fallen beide Metalle pulvrig. Der positive Pol bedeckt sich während der Elektrolyse mit einem Beschlage, bei Selenlösungen von dunkler, bei Tellurlösungen von citronengelber Farbe; es sind dies Abscheidungen von reinem Metall, wie man durch Erhitzen oder durch Behandeln mit Schwefelsäure erkennen kann.

Wie bei Arsen und Antimon verbindet sich der am negativen Pole abgeschiedene elektrolytische Wasserstoff mit dem reducirten Metall zu Selen- respective Tellurwasserstoff, welcher in der Flüssigkeit zum Theil gelöst bleibt und mit dem an der positiven Elektrode sich entwickelnden Sauerstoff in Berührung kommt. Das reducirte Metall scheidet sich an der Anode als leicht abreibbarer Beschlag ab.

Ueber die qualitative und quantitative Trennung des Wismuths von Kupfer.

Von

Dr. **Julius Löwe.**

Schon vor längerer Zeit brachte ich in dieser Zeitschrift **10,** 452 die Mittheilung, dass den in Lösung befindlichen Oxyden des Wismuths wie Kupfers die Eigenschaft zukommt, bei Gegenwart von Glycerin durch Kali- oder Natronlauge gefällt und von einem Ueberschusse des alkalischen Fällungsmittels wieder vollständig gelöst zu werden. Beide zeigen in dieser alkalischen Auflösung ein gleiches Verhalten zu einer Lösung von Traubenzucker, insofern sie beide in der Siedhitze von

dieser eine Reduction erleiden und zwar das Kupfer unter Ausscheidung von rothem Oxydul, das Wismuth hingegen unter Fällung von feinvertheiltem, grauem Metallschlamm. Beide unterscheiden sich jedoch in genannter Verflüssigung in ihrem Verhalten zu einer Lösung von Traubenzucker in der Kälte oder bei mittlerer Temperatur, denn während das Kupfer sich hierbei völlig in mehreren Stunden in Form von rothem Oxydul ausgeschieden hat, zeigt die alkalische Wismuthlösung in gleicher Zeit gar keine Veränderung und bringt erst beim Stehen nach vielen Tagen nur kleine Mengen des Metalls zur metallischen Ablagerung. Es lässt sich dieses Verhalten beider sehr wohl bei deren Mischungen in salpetersaurer Auflösung benutzen, um qualitativ und quantitativ das Kupfer von dem Wismuth zu trennen, namentlich, wenn die Menge des letzteren vorwiegend ist.

Zu diesem Zwecke versetzt man die in einem Becherglase befindliche, nicht zu sauere und concentrirte Lösung beider in Salpetersäure so lange mit einem abgemessenen Volumen Natronlauge unter Kühlung, bis die Oxyde ausgefällt sind und die über ihnen stehende Flüssigkeit deutliche alkalische Reaction zeigt. Darauf giesst man das eineinhalbfache bis doppelte Volumen vom verbrauchten genannter Lauge weiter hinzu und fügt dann der Mischung so lange reines, syrupdickes Glycerin nach und nach unter Umrühren bei, bis vollständige Lösung der Oxyde und Klärung der Flüssigkeit erfolgt ist. Diese tiefblaue Lösung mischt man mit einer Auflösung von möglichst reinem Traubenzucker (1 Theil zucker auf 6—8 Theile Wasser) und zwar in einer Menge, dass der Zucker in dieser ungefähr das 3—4 fache beträgt von dem Gesammtgewichte der vorhandenen beiden Metalle. Darauf bedeckt man das Becherglas mit einer gut aufliegenden Glasplatte und lässt die Lösung 8—10 Stunden an einem kühlen, dunklen Orte stehen. Nach dieser Zeit ist die blaue Farbe der Lösung verschwunden und in eine tiefgelbe umgewandelt, während am Boden des Becherglases sich das Kupfer, meist nicht anhängend, als hochrothes Oxydul abgelagert hat. Darauf giesst man die gelbe Lösung ohne umzurühren auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht das Oxydul anfangs mit Wasser, welches etwas Glycerin und Natronlauge enthält, unter Abgiessen ab, sammelt es auf dem Filter und wäscht zuletzt dasselbe noch gut mit destillirtem Wasser aus. Nachdem die letzten Antheile des Waschwassers, ohne rothes Lackmuspapier zu bläuen, von diesem abgelaufen sind, hebt man das Filter behutsam aus dem Trichter, legt

es auf Feuchtigkeit gut aufsaugendes Fliesspapier und trocknet es zuletzt bei 100° C. im Luftbade. Die Gewichtszunahme des Filters ergibt die Menge des Oxyduls, aus welchem die Antheile des Metalls zu berechnen sind, da 100 Theile Oxydul 88.8 Theile metallisches Kupfer enthalten.

Wo grössere Genauigkeit erwünscht ist, kann man das so gewonnene Oxydul nach dieser Gewichtsermittelung durch Einäscherung des Filters u. s. w. nach bekannten Methoden in Oxyd überführen und aus der Lösung desselben mittelst des einen oder anderen Verfahrens die Kupfermenge bestimmen. Das alkalische, das Wismuth enthaltende, gelbe Gesammtfiltrat bringt man in eine Porzellanschale von tadelloser, guter Glasur, erhitzt die Lösung auf freier Flamme unter leichtem Umrühren zum Sieden, erhält kurze Zeit darin, unterbricht dann das Erhitzen und lässt die bräunliche Flüssigkeit sich in der Ruhe unter Abkühlung klären. Ist dieser Punkt eingetreten, so filtrirt man die braune Lösung durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht das metallische Wismuth erst mit Natronlauge haltendem Wasser unter Decantation ab, sammelt es zuletzt auf dem Filter und süsst dieses anfangs mit kaltem dann mit warmem Wasser gut aus. Das Trocknen geschieht wieder, wie es beim Kupferoxydul angegeben wurde, und die Gewichtszunahme des Filtrats ergibt dann direct die Menge des metallischen Wismuths.

Die Porzellanschale muss man deshalb von tadelloser, glatter Glasur wählen, damit sich keine später schwer zu entfernenden Metalltheile auf dieselbe niederschlagen. Eine Reduction des Metalls erfolgt auch auf dem Wasserbade, wie auf freiem Feuer, allein dieselbe verzögert sich dabei ungleich mehr. Ein möglichst schnelles Auswaschen und Trocknen des feinvertheilten Wismuthmetalls scheint geboten, damit dieses nicht allzulange im feuchten Zustande mit der Luft in Berührung bleibt. Ebenso sind Filter aus gutem Papier zu wählen, da das feinvertheilte Metall sonst leicht durchläuft und das Filtrat trübt.

Zur Controle wurden genommen und in Salpetersäure gelöst 1,204 *g* reines metallisches Kupfer und 1,461 *g* metallisches Wismuth, in Summa also 2,665 *g* oder in 100 Theilen:

$$\begin{aligned} Cu &= 45{,}178\ \% \\ Bi &= 54{,}822\ \% \\ \hline &\ \ 100{,}000\ \% \end{aligned}$$

Gefunden wurde Kupferoxydul 1,300 *g*, entsprechend Kupfer 1,225 *g* oder in Procenten 45,967 %.

Wismuth wurde gefunden 1,453 *g* oder 54,526 Procent.

Dass das Gewicht des Kupfers sich hier nach der Analyse höher stellt, findet seine Erklärung darin, dass die Bestimmung des Kupfers als Oxydul überhaupt weniger scharfe Resultate liefert. Stehen die Gewichtsmengen des Wismuths erheblich über denen des Kupfers, so liefert die Analyse ganz befriedigende Ergebnisse. Ob dieses auch zutrifft für den Fall, dass das Kupfer erheblich über dem Wismuth steht und ob dann nicht Antheile des letzteren in den weichen Oxydulniederschlag übergehen, welche eine nochmalige Lösung des Oxyduls und gleiche Fällung nothwendig machen, über diesen Fall hoffe ich in einer späteren Mittheilung berichten zu können.

Frankfurt a. Main, Mai 1883.

Ueber die Darstellung von arsenfreiem Wismuthmetall und das Atomgewicht des Wismuths.

Von

Dr. **Julius Löwe.**

Es sind verschiedene Methoden zur Reinigung des Wismuths von Arsen in Vorschlag gekommen, wie unter anderen: Schmelzen desselben mit Salpeter, Pyrolusit, Weinstein, Schwefelkalium u. dergl. mehr, allein alle gewähren wenig Sicherheit, wann der Punkt der totalen Entfernung des Arsens vom Metall gekommen und ob überhaupt derselbe vollkommen durch Zusammenschmelzen des Metalls mit genannten Körpern zu erreichen ist, da die Durchdringung, Vertheilung oder allseitige Berührung der reinigenden Zusätze mit allen Punkten des Metalls sich auf diese Art nur theilweise oder immerhin nur sehr schwierig dürfte bewerkstelligen lassen. Allerdings sind die vorstehend erwähnten Reinigungsmethoden leichter, schneller und billiger ausführbar, als die von mir nachstehend angegebene, namentlich, wenn es sich um die Reinigung grosser Mengen von Metall handelt. Das praktische Verfahren kann wohl für die Anwendung den Ausschlag geben, sobald man die Gewinnung des nur theilweise reinen Metalls in grosser Menge als Handelswaare fordert; anders hingegen liegt die Frage, wenn sie sich

chemischerseits um die Ermittelung der Eigenschaften des reinen Metalls bewegt.

An anderem Orte*) brachte ich bereits früher zur Mittheilung, dass das durch Kali- oder Natronlauge aus seiner salpetersauren Auflösung als unlöslich gefällte Wismuthoxydhydrat die Eigenschaft erlangt, von genannten Fällungsmitteln aufgenommen zu werden, sobald Glycerin vorhanden oder solches nach dem Zusatze der überschüssigen Lauge der Ausscheidung unter Umschwenken zugefügt wird. Aus dieser alkalischen Glycerin-Wismuthlösung wird alles Wismuth in feiner Vertheilung in der Siedhitze durch einen hinreichenden Zusatz von Traubenzucker als Metall ausgefällt und dient dieselbe somit nicht nur gleich der auf ähnliche Art dargestellten Kupferlösung als scharfes qualitatives und quantitatives Reagens zur Nachweisung und Bestimmung dieses Zuckers in einer Lösung, sondern zugleich auch zur Gewinnung eines vollkommen arsenfreien Wismuthmetalls. Gewöhnlich verweist man in den Handbüchern der Chemie für die Gewinnung eines reinen Wismuthmetalls auf die Verwendung des Bismuthum nitricum praecipitatum, allein da dieses basisch salpetersaure Wismuth öfters selbst einen Gehalt an Arsen oder an arsensaurem Wismuth besitzt, wird auch das aus diesem reducirte Metall nicht völlig arsenfrei sein.

Das nachstehende Verfahren zur Reinigung des Wismuths von Arsen besitzt noch den weiteren Vorzug, dass sich mittelst desselben noch einige andere, das metallische Wismuth des Handels begleitende Metalle vollkommen entfernen lassen.

Man löst das Metall in gelinder Wärme in reiner Salpetersäure unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses derselben. Bleibt hierbei ein weisser, unlöslicher Rückstand (Zinnoxyd, Antimonoxyd etc.), so filtrirt man von diesem ab und wäscht denselben mit etwas salpetersaurem Wasser aus. Das Filtrat sammelt man in einem Kolben, verdünnt dasselbe so weit mit kaltem destillirtem Wasser, als dieses ohne eintretende Trübung geschehen kann, oder bringt bei etwaigem zu reichem Zusatze von destillirtem Wasser die entstandene Fällung durch Beifügung weniger Tropfen Salpetersäure wieder zum Verschwinden. Zu dieser klaren Lösung wird so lange unter Kühlung ein abgemessenes Volumen Natronlauge gesetzt, bis alles Wismuth als Hydrat ausgefällt ist und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit alkalische

*) Diese Zeitschrift **10**, 452.

Reaction zeigt. Man fügt nun ein dem verbrauchten Volumen gleiches bis anderthalbfaches Volumen Lauge ferner hinzu und giesst darauf unter Umschwenken nach und nach zu dem Niederschlage so lange syrupdickes reines Glycerin, bis völlige Lösung dadurch erfolgt ist.

Bei Verwendung einer salpetersauren Auflösung aus Bismuth. nitr. praecip. ist die Aufnahme des Niederschlages meist vollständig, bei Verflüssigung hingegen eines weniger reinen Wismuthmetalls durch Salpetersäure, wie beim Wismuth des Handels, bleibt bei dieser Operation öfters ein bald grösserer bald kleinerer Rückstand, denn alle in der alkalischen Glycerin-Wismuthlösung unlöslichen Metalle, die häufig Begleiter des Wismuthmetalls sind, wie z. B. Nickel, Eisen und andere, werden von der Lösung nicht aufgenommen und lassen sich auf diesem Wege von dem Wismuthmetall trennen. Das arsensaure Wismuth hingegen löst sich in einer alkalischen Glycerinlösung fast mit derselben Leichtigkeit wie das Wismuthoxydhydrat und geht daher mit in die Lösung.

Der Lösung setzt man nun einige Tropfen kohlensaures Natrium zu, schwenkt um und lässt den Kolben gut verschlossen 12 Stunden zur Klärung stehen. Nach Ablauf genannter Zeit filtrirt man in einen zweiten Kolben, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, welches einen Zusatz von Glycerin und Natronlauge erhalten hat und versetzt das alkalische Filtrat unter Kühlung mit einer Auflösung von reinem Traubenzucker, die dem Gewichte nach etwa das 4—5fache an Zucker enthält, als Metall zur Auflösung kam. Bei Verwendung von Traubenzucker des Handels, dessen Qualität wechselt und der niemals kalkfrei ist (Gyps), löst man diesen in einer Kochflasche in der 6—8fachen Menge destillirten Wassers, fügt so lange eine Auflösung von kohlensaurem Natrium hinzu, als noch eine Fällung entsteht, erwärmt zur schnellen Klärung im Wasserbade, lässt darauf wieder völlig erkalten oder kühlt die Lösung durch Einstellen der Kochflasche in kaltes Wasser, fügt darauf wenige Tropfen Natronlauge hinzu und lässt die Flüssigkeit unter Verkorkung der Kochflasche einige Zeit stehen, ehe man sie filtrirt und sie der gekühlten, alkalischen Glycerin-Wismuthlösung in ganzer Masse zusetzt. Nach dem Vermischen beider genannter Lösungen unter Umschwenken wird die sie enthaltende Flasche luftdicht verschlossen und an einem mässig warmen, dunklen Orte aufgestellt. Bei Anwesenheit von Silber und Kupfer in der Lösung wird ersteres in einiger Zeit als Metall, letzteres hingegen als rothes Oxydul

in der Kälte vollkommen ausgefällt, während das Wismuth kalt sich kaum oder nur nach langem Stehen unvollständig ausscheidet.

Sobald man die Gewissheit erlangt hat, dass alle hier in der Kälte reducirbaren Metalle aus der alkalischen Glycerin-Wismuthlösung durch die Dauer des Stehens entfernt sind, welcher Moment sich beim Kupfer durch das Schwinden der blauen Farbe der Lösung und deren Gelbfärbung zu erkennen gibt, filtrirt man dieselbe abermals, fängt das Filtrat in einem Kolben auf und wäscht den Rückstand des Filters mit Glycerin und Natronlauge haltendem Wasser ab.

Der Kolben mit dem honiggelben Filtrate wird in das kalte, gesättigte Kochsalzbad eingesetzt, zum Kochen erhitzt und einige Zeit in der Siedetemperatur erhalten. Die Flüssigkeit färbt sich dabei tiefbraun und scheidet alles vorhandene Wismuth in Form eines grauen, sich leicht absetzenden Schlammes metallisch aus. Fehlt es hingegen an Reductionsmittel, so klärt sich die Flüssigkeit auch bei längerem Stehen kaum, geht beim Filtriren mit einem suspendirten Metallgehalt trüb durch's Filter und macht einen weiteren Zuckerzusatz erforderlich. Bei der vorhandenen 4—5fachen Menge von Zucker auf ein Theil Wismuthmetall tritt hier jedoch meist schnelle und vollständige Scheidung ein. Man kann auch die Reduction des Wismuths zu Metall bei Gegenwart von Zucker in einer Porzellanschale unter Umrühren auf freiem Feuer ausführen.*)

Man giesst nun die nach der Reduction über der Ausscheidung stehende braune, geklärte Flüssigkeit behutsam auf ein Filter ab, ohne den Satz in Bewegung zu bringen, rührt den grauen Metallschlamm öfter mit destillirtem Wasser auf, welches einen kleinen Zusatz von Natronlauge enthält, und wäscht denselben in gleicher Art so lange, zuletzt mit reinem Wasser, als das Waschwasser in Masse noch merklich gelblich erscheint. Ist der Punkt der Entfärbung eingetreten, so übergiesst man das reducirte Metall mit Wasser, welches ungefähr 1 % reine Schwefelsäure enthält, schwenkt gut um, lässt darauf absitzen, giesst das Wasser durch das anfängliche Filter ab, wäscht den Rückstand längere Zeit mit kaltem, darauf mit heissem Wasser gut aus und sammelt ihn zuletzt auf dem Filter. Das letztere wird am Schlusse der Operation des Auswaschens auf mehrere Lagen

*) Die nicht reducirten Metalle, wie z. B. Zink und andere bleiben bei Gegenwart hier gelöst.

Feuchtigkeit gut aufsaugendes Fliesspapier oder auf poröse Thonplatten gelegt, um das vorhandene Wasser möglichst schnell aufzusaugen, und dann schnell in einem warmen Luftstrome getrocknet. Lässt man nämlich den Niederschlag einige Zeit feucht an der Luft liegen, so ist er, wie ich zuweilen beobachten konnte, in so feiner Vertheilung nicht ganz unempfindlich gegen Luft und oxydirt sich oberflächlich, indem er sich stellenweise mit einzelnen weissen Punkten bedeckt. Nach scharfem Austrocknen presst man das Metall fest in einen Porzellantiegel, überschichtet es mit einer Lage Kienruss und schmilzt bei Tiegelverschluss darauf das Metall nieder. Um dessen Vereinigung zu erleichtern, wirft man während des Glühens einige Stückchen Kolophonium in den Tiegel und glüht unter Bedeckung desselben einige Zeit weiter. Man kann auch mit schwarzem Fluss oder Cyankalium schneller die Niederschmelzung bewirken, allein ich gebe dem ersten Verfahren der Reinheit wegen den Vorzug, wenn sich auch nach diesem die Vereinigung des Metalls zum Regulus etwas langsamer vollzieht. Beabsichtigt man nicht das Metall aufzubewahren, sondern soll es gleich, z. B. zur Darstellung von reinem Bismuth nitr. praecip. und dergl., verarbeitet werden, so fällt selbstverständlich die Niederschmelzung des Metalls zum Regulus ganz weg, da ja die feine Vertheilung des Metalls die Auflösung in Salpetersäure erleichtert.

Durch dieses hier mitgetheilte Verfahren erhält man, nach angestellten Prüfungen, ein völlig arsenfreies Wismuthmetall und bietet dieses bei Erforderniss mehr Gewähr für Reinheit, als die im Eingange erwähnten Methoden zur Reinigung des Wismuths von Arsen, wenn diese Methode auch nur Anspruch erheben darf auf die Darstellung kleinerer Mengen von Metall anwendbar zu sein.

Da ich nach beschriebenem Verfahren aus basisch salpetersaurem Wismuth gegen 60—70 *g* des gereinigten Metalls gewonnen hatte, so war es mir weiter von Interesse, die Zusammensetzung des Wismuthoxydes und das Atomgewicht des Metalls aus diesem zu ermitteln, denn über das letztere bestehen noch verschiedene Angaben mit nicht unerheblichen Abweichungen. So fand Dumas als Grenzbestimmung die Zahl 210,27, Schneider hingegen 207,995 und Lothar Meyer und Seubert*) nehmen als Maximum 208,2, als Minimum 206,9 an. Dass die Reinheit des zur Atomgewichtsbestimmung verwendeten Metalls

*) Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig, bei Breitkopf u. Härtel 1883.

unter anderer Bedachtnahme die Genauigkeit desselben mit beeinflusst und erhöht, bedarf kaum einer Erwähnung und so wäre die Voraussetzung nicht gerade gewagt, dass zu mancher dieser Bestimmungen ein arsenhaltiges Metall vielleicht Verwendung gefunden, selbst wenn man als Ausgangspunkt hierzu das basisch salpetersaure Wismuth gewählt, dessen Reinheit in manchen Fällen fraglich bleibt. Zur Bestimmung wurden 11,309 *g* des Metalls in einem birnförmigen Kölbchen mit langem Halse, wie solche in den Münzen zur Lösung der Goldproben Verwendung finden, in reiner Salpetersäure bei geneigter Stellung des Kölbchens gelöst.*) Um die anfänglich stürmische Einwirkung der Säure auf das Metall zu mässigen und jedem Verluste durch Verstäubung vorzubeugen, wurde stärkere Erwärmung der Flüssigkeit durch Einstellen des Kölbchens in kaltes Wasser vermieden. Nach vollständiger Verflüssigung des Metalls ward die Lösung in eine reine, geräumige Platinschale von ermitteltem Gewichte mit aller Vorsicht entleert und das Kölbchen mit stark Salpetersäure haltendem Wasser gut ausgespült. Die Schale mit Inhalt wurde, vor einfallendem Staube geschützt, auf dem Wasserbade so lange fortgesetzt erhitzt, bis deren Inhalt bei genannter Temperatur nicht mehr flüssig, sondern alles in festes basisches Salz übergeführt war. Die Schale kam darauf mit Platinbedeckung auf einen dünnen Thondeckel und erhielt hier mehrere Stunden hindurch die kleine Flamme der Bunsen'schen Lampe, später durch gleiche Zeit deren ganze. Nach dieser Operation erfolgte das Erhitzen der stets bedeckten Schale durch längere Zeit mit kleiner Flamme auf freiem Feuer, dann mit ganzer Flamme bis zum Schmelzen des Oxydes. Es war dabei noch die Vorsicht getroffen, dass die Platinschale, soweit sie von der Flamme der Lampe bespült wurde, mit ganz dünnem Platinblech umhüllt war, um auf diese Art jeder Einwirkung der Flamme auf das Metall der Schale, wodurch deren anfängliches Gewicht hätte alterirt werden können, sorglich zu vermeiden. Nach dem Erkalten der Schale neben gebranntem Kalke wurde dieselbe gewogen, nochmals erhitzt und wieder das Gewicht ermittelt, bis die Wägung sich constant erwies. Auf diesem Wege ergab sich nach Abzug des Gewichtes der Schale das Gewicht für das gewonnene Wismuthoxyd = 12,616 *g* und somit hatte das in Angriff genommene

*) Das Kölbchen wurde erst leer und dann mit dem Metall beschickt gewogen.

Metall 12,616 — 11,309 = 1,307 *g* Sauerstoff durch Oxydation aufgenommen. Das Wismuthoxyd besteht hiernach in 100 Theilen aus:

$$\begin{aligned} Bi &= 89{,}640\ \% \\ O &= 10{,}360\ \% \\ \hline & \quad 100{,}000\ \%. \end{aligned}$$

Gibt man dem Oxyde die Formel = Bi_2O_3, so berechnet sich hieraus das Atomgewicht des Wismuths bei Annahme für das Atomgewicht des Sauerstoffs = 15,96 zu:

$$\frac{11{,}309 \,.\, 3 \,.\, 15{,}96}{1{,}307} = 414{,}289; \quad \frac{414{,}289}{2} = 207{,}144.$$

$$\text{Atomgewicht des Wismuths} \left\{ \begin{array}{l} = 207{,}144 \ (O = 15{,}96). \\ = 207{,}663 \ (O = 16{,}00). \end{array} \right.$$

Bei einem zweiten Versuche wurden 12,2776 *g* Metall unter gleicher Vorsicht, wie oben angegeben, in Salpetersäure gelöst und davon gewonnen Oxyd 13,694 *g*, somit hatte das zur Lösung gebrachte Metall 13,694 — 12,2776 = 1,4164 *g* Sauerstoff durch Oxydation aufgenommen. Das Wismuthoxyd besteht somit in 100 Theilen aus:

		Mittel aus I. u. II.
Bi	= 89,656	= 89,648 %
O	= 10,344	= 10,352 %
	100,000	100,000 %.

Das Atomgewicht des Wismuths berechnet sich nach diesem Ergebniss:

$$\frac{12{,}2776 \,.\, 3 \,.\, 15{,}96}{1{,}4164} = 415{,}032; \quad \frac{415{,}032}{2} = 207{,}516.$$

$$\text{Atomgewicht des Wismuths} \left\{ \begin{array}{l} = 207{,}516 \ (O = 15{,}96). \\ = 208{,}036 \ (O = 16{,}00). \end{array} \right.$$

Atomgewicht im Mittel aus I. und II.:

$$207{,}330 \ (O = 15{,}96).$$
$$207{,}845 \ (O = 16{,}00).$$

Es ist erforderlich, bei derartigen Ermittelungen neben der Reinheit des Metalles die allergrösste Vorsicht und Geschicklichkeit in der Ausführung, um annähernde Resultate zu erhalten; denn fällt in vorliegendem Falle das Gewicht des erhaltenen Wismuthoxydes in der hier zur Verwendung gekommenen Metallmenge nur um 3—4 Milligramme höher oder niedriger aus, so resultirt als Atomgewicht des Wismuths bald die Zahl 206 bald 208 bei O = 15,96. Ich habe deshalb den

Weg, auf welchem ich genaue Resultate zur Gewinnung des Oxydes zu erhalten hoffte, hier angedeutet und glaube, dass als fixer Punkt für das Oxyd der Schmelzpunkt desselben zu wählen ist. Nur muss für diesen Fall die Platinschale mit einem gut schliessenden Deckel versehen sein, weil beim plötzlichen Erstarren des geschmolzenen Oxydes nach Beendigung der Glühoperation leicht kleine Theilchen desselben von der Schale abspringen und ohne Bedeckung der letzteren Verluste herbeiführen können.

Frankfurt a. Main, Mai 1883.

Die Alkoholbestimmung bei Bieruntersuchungen nach der halymetrischen Methode.

Von

Dr. Kleinert.

Nach der halymetrischen Methode beruht die quantitative Bestimmung der wesentlichen Bestandtheile des Bieres — Alkohol, Extract, Kohlensäure und Wasser — hauptsächlich auf der Eigenschaft des Kochsalzes, sich bei jeder Temperatur zwischen 0° und 100° in einer gleich grossen Menge reinen Wassers aufzulösen.*)

Zur Bestimmung der Kohlensäure soll eine abgewogene Quantität Bier mit dem hinzugeschütteten Kochsalz $^1/_4$ Stunde lang geschwenkt werden; die bei nachheriger Wägung sich ergebende Gewichtsdifferenz zeigt den Kohlensäuregehalt des Bieres an.**)

Da die Berechnung des Alkohols wie der übrigen Bestandtheile von dieser Kohlensäurebestimmung tangirt wird, so kommt es vor Allem darauf an, festzustellen, ob dieselbe auch zuverlässig sei, oder in wie weit sie etwa Schwankungen in den Resultaten herbeiführe.

---

*) Nach Poggiale lösen 100 Theile Wasser von

0°	9°	14°	25°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	
35,52	35,74	35,87	36,13	36,64	36,98	37,25	37,88	38,22	38,87	39,61	Thle. Kochsalz

und nach Möller lösen 100 Theile Wasser von

0°	9°	12°	15°	20°	25°	30°	
35,59	35,72	35,77	35,68	35,77	35,81	36,00	Theile Kochsalz.

**) G. C. Wittstein, Taschenbuch der Nahrungs- und Genussmittel-Lehre. Nördlingen 1878 p. 17, 599.

Nach der gegebenen Vorschrift sollte man erwarten, dass nach $^1/_4$ stündigem Umschwenken in der That alle Kohlensäure ausgetrieben sei und bei länger fortgesetztem Schütteln kein Gewichtsverlust mehr stattfinde; meines Wissens ist bisher weder praktisch noch theoretisch nachgewiesen, dass die Zeit von $^1/_4$ Stunde zur Beseitigung der Kohlensäure nothwendig sei und auch genüge. In dieser Richtung sind nun die im Folgenden aufgeführten Versuche angestellt worden.

Es bedeutet:

a Gewicht des Kolbens, in welchem das Bier abgewogen wird:
A Gewicht des Kolbens mit dem Bier;
α Gewicht des Bieres;
b Gewicht des Gefässes, in welchem das Kochsalz abgewogen wird:
B Gewicht des Gefässes mit dem Kochsalz;
β Gewicht des Kochsalzes;
g Soll-Gewicht des Kolbens mit Bier und Kochsalz $= (A + \beta)$:
G thatsächliches Gewicht des Kolbens mit dem Bier und Kochsalz.

Versuch 1. Echtes Culmbacher vom Fass, am dritten Tage nach dem Anzapfen entnommen.

$$A = 81{,}9420\,g$$
$$a = 30{,}4945\,g$$
$$\alpha = 50{,}4475\,g$$
$$B = 38{,}4060\,g$$
$$b = 22{,}5440\,g$$
$$\beta = 15{,}8620\,g$$
$$g = (81{,}942 + 15{,}862) = 97{,}804\,g$$
$$G = \ldots\ldots\ldots\ 97{,}770 \text{ «}$$

Nach 20 Minuten langem Schütteln betrug G	97,688 g
nach weiteren 5 Minuten, also nach 25 Minuten	97,684 «
30 «	97,680 «
35 «	97,676 «
40 «	97,674 «
45 «	97,672 «
50 «	97,672 «

Aller Wahrscheinlichkeit nach würde nach 15 Minuten langem Schütteln die erste Wägung 97,692 *g* ergeben haben; hiernach der Verlust nach 15 Minuten . . . . 0,078 *g*
« 50 « . . . . 0,098 «

Diesen erlitten 50,4475 *g* Bier; in Procenten ausgedrückt

$$50{,}4475 : 100 = 0{,}078 : x \qquad x = 0{,}154\ \%$$

$$50{,}4475 : 100 = 0{,}098 : x_1 \qquad x_1 = 0{,}194\ «$$

Versuch 2. Culmbacher Bier, frisch vom Fass, ohne Druckapparat entnommen.

A . .	85,6470 *g*
a . .	30,4945 *g*
α . .	55,1525 *g*
B . .	38,9805 *g*
b . .	22,5440 *g*
β . .	16,4365 *g*
g . .	102,0835 *g*
G . .	102,0350 *g*

G nach 15 Minuten	101,9345 *g*	
25 «	101,8975 «	
35 «	101,5275 «	
45 «	101,5020 «	
55 «	101,4815 «	
60 «	101,4770 «	
65 «	101,4730 «	
70 «	101,4700 «	constant.

Der Verlust belief sich nach 15 Minuten auf 0,1005 *g*
70 « « 0,565 «

$$55{,}1525 : 100 = 0{,}1005 : x \qquad x = 0{,}1882\ \%$$

$$55{,}1525 : 100 = 0{,}565 : x_1 \qquad x_1 = 1{,}2058\ «$$

Versuch 3. Sogenanntes »Nürnberger« in Frankfurt a/O. gebraut.

A . .	80,9935 *g*
a . .	30,4945 *g*
α . .	50,4990 *g*
B . .	28,2670 *g*
b . .	11,8022 *g*
β . .	16,4648 *g*
g . .	97,4583 *g*
G . .	97,4 *g*

G nach 10 Minuten	97,3220 *g*
20 «	97,3130 «

G nach 30	Minuten	97,2770 *g*	
40	«	97,2605 «	
50	«	97,2480 «	
60	«	97,2300 «	
70	«	97,2120 «	
80	«	97,2010 «	
90	«	97,1900 «	
100	«	97,1825 «	
110	«	96,9890 «	
120	«	96,9305 «	
130	«	96,9195 «	
140	«	96,9155 «	constant.

Nehmen wir für 15 Minuten das arithmetische Mittel von 10 un 20 Minuten = 97,3175, so beträgt der Verlust

nach 15 Minuten 0,0825 *g*
« 140 « 0,4845 «

$50,499 : 100 = 0,0825 : x \qquad x = 0,163\,\%$

$50,499 : 100 = 0,4845 : x_1 \qquad x_1 = 0,959$ «

Versuch 4. Sogenanntes »Nürnberger« auf Flaschen gezogen.

A . .	77,4300 *g*
a . .	30,4945 *g*
α . .	46,9355 *g*
B . .	29,7565 *g*
b . .	11,8025 *g*
β . .	17,954 *g*
g . .	95,384 *g*
G . .	95,34 *g*

G nach 15	Minuten	95,2430 *g*
30	«	95,2280 «
45	«	95,2190 «
60	«	95,1875 «
75	«	95,1620 «
90	«	94,8550 «

Der Verlust beträgt nach 15 Minuten 0,097 *g*
90 « 0,485 «

$46,9355 : 100 = 0,097 : x \qquad x = 0,206\,\%$

$46,9355 : 100 = 0,485 : x_1 \qquad x_1 = 1,033$ «

Versuch 5. Eine andere Probe Flaschenbier aus derselben Brauerei.

A . .	90,3855 *g*
a . .	30,4945 *g*
α . .	59,891 *g*
B . .	29,271 *g*
b . .	11,811 *g*
β . .	17,46 *g*
g . .	107,8455 *g*
G . .	107,795 *g*

G nach 15	Minuten	107,674 *g*
30	«	107,228 «
45	«	107,214 «
60	«	107,109 «
75	«	107,099 «
90	«	107,093 «

Verlust nach 15	Minuten	0,121 *g*
90	«	0,702 «

$59{,}891 : 100 = 0{,}121 : x \qquad x = 0{,}202\%$

$59{,}891 : 100 = 0{,}702 : x_1 \qquad x_1 = 1{,}172$ «

Versuch 6.

A . .	78,7200 *g*
a . .	30,4945 *g*
α . .	48,2255 *g*
B . .	28,6830 *g*
b . .	11,8215 *g*
β . .	16,8615 *g*
g . .	95,5815 *g*
G . .	95,5780 *g*

G nach 15	Minuten	95,5505 *g*
30	«	95,5450 «
45	«	95,5370 «
60	«	95,4010 «
75	«	95,3900 «
90	«	95,3605 «

Verlust nach 15	Minuten	0,0275 *g*
90	«	0,2175 «

$48{,}2255 : 100 = 0{,}0275 : x \qquad x = 0{,}057\%$

$48{,}2255 : 100 = 0{,}2175 : x_1 \qquad x_1 = 0{,}451$ «

Aus diesen 6 vorläufigen Versuchen ergibt sich Folgendes:

1. Nach $^1/_4$ stündigem Schütteln tritt allerdings stets ein Gewichtsverlust ein; derselbe hat aber nach dieser Zeit seine Grenze noch nicht erreicht.
2. Bis zur Constanz des Gewichtes brauchen die verschiedenen Biersorten eine verschieden lange Zeit des Schüttelns.

Es sei hier zugleich auf zwei Punkte aufmerksam gemacht, deren Beachtung für die Genauigkeit der Resultate nicht ohne Belang ist.

a) Das zum Biere hinzuzuschüttende Quantum trockenen Kochsalzes muss in einem möglichst leichten Gefässe abgewogen werden. Wägt man den Kolben mit dem Biere und dem hineingebrachten Salze vor dem Umschütteln nochmals, so findet man stets ein geringeres Gewicht, als zu erwarten stand. Ob diese Differenz lediglich einem sofort eintretenden Verluste des Bieres an Kohlensäure zuzuschreiben ist, oder ob und in wie weit auch sonstige Ursachen dabei in's Spiel kommen, darüber sollen weitere Versuche angestellt werden.

b) Beim Umschütteln des Bieres tritt Kochsalz in Lösung, wodurch der Inhalt des Kolbens sich so stark abkühlt, dass, wenn man, namentlich zu Anfang, den Kolben auf die Wage bringt, und die Luft in dem Wagenkasten nicht möglichst trocken gehalten wird, sich auf der Aussenwand des Kolbens sofort ein mehr oder minder starker Niederschlag von Wasser bildet, der das Gewicht des Kolbens ganz bedeutend alterirt.

Die folgende Versuchsreihe sollte Auskunft darüber geben, ob ein und dieselbe Biersorte mit Kochsalz geschüttelt in derselben Zeit einen gleichen, oder wenigstens annähernd gleichen Verlust erleidet. Zu diesem Zwecke wurden von einem Lagerbier unter denselben Umständen sechs Proben entnommen und in thunlichst gleicher Weise mit der passenden Menge desselben Kochsalzes $^1/_4$ Stunde lang geschüttelt.

No.	Biermenge *g*	Verlust nach $^1/_4$ stündigem Schütteln *g*	In Procenten ausgedrückt
1.	45,7165	0,0650	0,142
2.	47,0055	0,0790	0,168
3.	46,3755	0,0555	0,119
4.	51,5450	0,0590	0,114
5.	52,2855	0,0760	0,145
6.	51,2655	0,0675	0,131

Die folgenden sechs Proben wurden derselben Biersorte entnommen, mit Kochsalz geschüttelt und einmal nach einviertelstündigem, zum zweiten mal nach zweistündigem Schütteln gewogen.

No.	Biermenge g	Verlust nach $^1/_4$ stündigem Schütteln g	Procent	Verlust nach 2 stündigem Schütteln g	Procent
1.	41,3315	0,0350	0,084	0,1630	0,394
2.	44,4095	0,0570	0,128	0,2340	0,526
3.	53,9225	0,0810	0,150	0,2610	0,484
4.	42,0315	0,0540	0,128	0,1400	0,333
5.	45,2490	0,0640	0,141	0,0910	0,201
6.	49,4965	0,0605	0,122	0,1105	0,223

Schon aus diesen Angaben lässt sich ersehen, welche Schwankungen die Resultate hinsichtlich der Alkoholberechnung zeigen müssen. Erwägt man nun noch, dass nach der halymetrischen Methode für die Bestimmung der Extractmenge, welche ja die Berechnung des Alkoholgehaltes ebenfalls beeinflusst, in gleicher Weise wie für die Kohlensäurebestimmung ein viertelstündiges Schütteln des von Alkohol und Kohlensäure befreiten Bieres mit Salz verlangt wird, ohne Rücksicht darauf, ob diese Zeit zur Sättigung genügt oder nicht, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass durch diesen Umstand die ohnehin schon vorhandene Unsicherheit der Resultate nur noch vermehrt wird.

Die folgenden beiden Versuche wurden mit derselben Biersorte angestellt, um nach der halymetrischen Methode den Alkoholgehalt des Bieres wirklich zu ermitteln; dabei wurde einmal der nach $^1/_4$ stündigem Schütteln des Bieres mit Salz erhaltene Gewichtsverlust, das andere mal der Gewichtsverlust nach zweistündigem Schütteln in Rechnung gezogen; bei der Extractbestimmung dagegen fand nur das vorschriftsmässige $^1/_4$ stündige Schütteln des Bieres mit Kochsalz statt.

In der nachstehenden Tabelle enthält Columne A die aus dem Gewichtsverlust berechneten Kohlensäureprocente a) nach $^1/_4$ stündigem Schütteln; b) nach zweistündigem Schütteln;

Columne B die aus der ungelösten Salzmenge berechnete, zur Lösung erforderlich gewesene Wassermenge plus der Kohlensäure;

Columne C Extract plus Alkohol als Rest;

Columne D den halymetrisch ermittelten Extractgehalt in Procenten;
Columne E den relativen
Columne F den absoluten Alkoholgehalt.

No.	A		B		C		D	E		F	
	a	b	a	b	a	b		a	b	a	b
1.	0,114	0,2585	86,750	87,710	13,250	10,290	6,759	6,491	3,531	2,92	1,58
2.	0,181	0,4380	89,088	94,428	10,912	5,572	5,464	5,448	0,108	2,45	0,05

Zur Vergleichung wurde die Kohlensäure auch mit dem Apparat von Schultze und Langer*) mittelst Kalilauge bestimmt, der Alkoholgehalt aus dem specifischen Gewicht des Destillats und der Extractgehalt nach den Tafeln von Schultze ermittelt. Hiernach stellte sich der Gehalt des Bieres an

Kohlensäure auf 0,15 %.
Alkohol « 4,45 Volumprocent entsprechend
circa 3,5 Gewichtsprocent.
Extract « 6,5 %.

Berücksichtigt man endlich, wie sehr die zu ermittelnden Zahlenwerthe ausserdem noch von der Beschaffenheit des zum Schütteln verwendeten Kochsalzes, von seinem Korn und Trockenheitszustande abhängig sind, und welche Schwierigkeiten das Ablesen der ungelösten Salzmenge im Halymeter zuweilen bereitet, so wird man sich der Ansicht kaum verschliessen können, dass die halymetrische Methode, so sinnreich sie auf den ersten Blick erscheint, dennoch derjenigen Zuverlässigkeit ermangelt, welche man von analytischen Methoden im Allgemeinen fordert; sie hat einen mehr historischen, als praktischen Werth.

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 231.

Weinanalysen.

Von

Dr. J. Moritz.

Die im Folgenden mitgetheilten Weinanalysen beziehen sich auf aus zuverlässiger Quelle bezogene, reine Naturweine und mögen als ein kleiner Beitrag zur Erweiterung unserer Kenntniss von der Zusammensetzung reiner Weine dienen.

Die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile geschah nach folgenden Methoden:

1. Gesammtsäure. Dieselbe wurde durch Titriren mit $^{1}/_{10}$ Normalalkalilösung unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator bestimmt und auf Weinsäure berechnet.

2. Extract. Nach der directen Methode und in vielen Fällen auch vergleichsweise auf indirectem Wege, nach Hager*), bestimmt. Bei der directen Bestimmung kamen stets 5 *cc* Wein zur Anwendung, die nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade im Thermostaten 2—3 Stunden bei 100° C. getrocknet wurden.

3. Die Bestimmung der Mineralstoffe geschah im Anschluss an die Extractbestimmung in üblicher Weise. Die Schwierigkeiten, welche oft mit dem Veraschen grösserer Mengen Weinextractes, namentlich wenn derselbe noch Zucker enthält, verbunden sind, haben mich veranlasst, zur Extract- und Mineralstoffbestimmung nicht mehr wie 5 *cc* Wein anzuwenden.

4. Das Glycerin wurde nach der Methode von Neubauer und Borgmann**) bestimmt.

5. Der Alkohol wurde nach vorausgegangener Destillation mit dem Geissler'schen Vaporimeter bestimmt.

6. Die Phosphorsäure wurde in der Asche von 100 *cc* Wein nach der Uranmethode bestimmt.

7. Die Bestimmung der Schwefelsäure geschah direct in 50 *cc* Wein nach vorausgegangenem Ansäuern mit Salzsäure.

8. Das specifische Gewicht wurde mit der Westphal'schen Wage ermittelt.

9. Die Polarisation geschah mit dem Polaristrobometer von Wild in 200 *mm* langem Rohr.

---

*) Diese Zeitschrift **17**, 502.

) Diese Zeitschrift **17, 442.

Bezeichnung der Weine und des Einsenders	Säure $(C_4H_6O_6)$ %	Extract % direct bestimmt	Extract % nach Hagers Tabelle	Mineralstoffe %	Alkohol Vol. %	Alkohol Gr. in 100 cc	Phosphorsäure %	Glycerin %	Specifisches Gewicht	Polarisation
Neuberg 1878er (K. Neuland, Würzburg).	0,52	2,3	2,3	0,21	9,8	7,8	0,018	0,899	0,9980 (18,5° C.)	± 0
Lindlesberg 1878er (Bürgerspital, Würzburg).	0,67	2,05	2,33	0,21	9,4	7,4	0,020	—	0,9974 (17° C.)	± 0
Traminer 1878er (K. Neuland, Würzburg).	0,63	1,81	2,23	0,198	9,1	7,2	0,0313	0,83	0,9966 (15,6° C.)	± 0
Stein, A. 1875er (K. Neuland, Würzburg).	0,57	1,67	2,00	0,227	10,1	8,0	0,0295	—	—	—0,1 —0,2
Stein, A. 1875er (Bürgerspital, Würzburg).	0,64	1,99	—	0,236	9,0	7,1	0,0375	0,58	0,9978 (15° C.)	± 0
Stein 1876er (K. Neuland, Würzburg).	0,53	1,74	—	0,186	10,0	8,0	0,0380	0,62	0,9930 (15,7° C.)	± 0
Stein, A. 1874er (Bürgerspital, Würzburg).	0,58	1,80	—	0,194	9,8	7,8	0,0315	0,95	0,9955 (15° C.)	± 0
Hohenburg 1878er (K. Neuland, Würzburg).	0,51	2,05	2,14	0,190	9,8	7,8	0,0370	0,75	0,9955 (15° C.)	± 0
Lindlesberg 1876er (Bürgerspital, Würzburg).	0,68	2,40	2,25	0,254	9,5	7,5	0,0440	0,83	0,9962 (15° C.)	± 0
Stein 1878er (K. Neuland, Würzburg).	0,70	2,46	2,48	0,179	10,4	8,2	0,0255	1,00	0,9960 (15° C.)	ca. + 0,2
Klinge 1878er (Bürgerspital)	0,64	2,31	2,14	0,218	8,7	6,9	0,0335	0,84	0,9983 (16,8° C.)	± 0
Lorcher Rothwein 1876er.	0,47	—	—	—	9,9	7,9	Schwefelsäure 0,0165	—	—	± 0

Bezeichnung des Weines	Verhältniss zwischen Extract u. Mineralstoffen		Verhältniss zwischen Mineralstoffen u. Phosphorsäure		Extract nach Abzug der freien Säure °/oo	Freie Säure zu Mineralstoffen		Freie Säure zu Glycerin		Alkohol zu Glycerin	
	Extract	Mineralstoffe	Mineralstoffe	Phosphorsäure		Freie Säure	Mineralstoffe	Freie Säure	Glycerin	Alkohol	Glycerin
Neuberg 1878er	100	9,1	100	8,5	17,8	10	4,0	1	1,7	100	11,4
Lindlesberg 1878er	100	10,2	100	9,5	13,8	10	3,1	—	—	—	—
Traminer 1878er	100	10,9	100	15,8	11,8	10	3,1	1	1,3	100	11,5
Stein, A. 1875er	100	13,5	100	13,0	11,0	10	3,9	—	—	—	—
Stein, A. 1875er	100	11,9	100	15,8	13,5	10	3,6	1	0,9	100	8,1
Stein 1876er	100	10,6	100	20,4	12,1	10	3,5	1	1,0	100	7,7
Stein, A 1874er	100	10,7	100	16,2	12,2	10	3,3	1	1,6	100	11,9
Hohenburg 1878er	100	9,2	100	19,4	15,4	10	3,7	1	1,4	100	9,6
Lindlesberg 1876er	100	10,5	100	17,3	17,2	10	3,7	1	1,2	100	11,0
Stein 1878er	100	7,2	100	14,2	17,6	10	2,5	1	1,4	100	12,1
Klinge 1878er	100	9,4	100	15,3	16,7	10	3,4	1	1,3	100	12,3
Mittel	100	10,3	100	15,0	14,4	10	3,4	1	1,3	100	9,3

Geisenheim, Königl. Lehranstalt für Obst- und Weinbau.

Bestimmung der Essigsäure im Wein durch Destillation mit Wasserdämpfen.

Von

Dr. B. Landmann.

Bei der Untersuchung und Beurtheilung von Weinen ist es oft von besonderem Werth die Menge der flüchtigen Säure des Weines zu kennen; es erfordert aber deren genaue Bestimmung nach den bis jetzt vorgeschlagenen Methoden einen erheblichen Zeitaufwand.

Nach einer älteren Methode von E. Kissel*) wird der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit durch Zusatz von Phosphorsäure erhöht und 5 mal unter Zugabe von Wasser auf dem Sandbade bis auf 20 *cc* destillirt.

Es weist schon Weigert**) darauf hin, dass eben beschriebene Methode 4—6 Stunden Zeit in Anspruch nimmt. Er schlägt daselbst vor, durch Evacuiren den Siedepunkt zu erniedrigen und aus einer gesättigten Kochsalzlösung 5 mal unter Zugabe von Wasser zu destilliren.

Wenn nun auch in dieser Weise die Bestimmung der flüchtigen Säure in 45 Minuten ausgeführt werden kann, so ist es doch misslich, dass hierzu ein verhältnissmässig complicirter Apparat nöthig ist und während der 45 Minuten die Aufmerksamkeit fast ständig in Anspruch genommen wird.

Einfacher ist eine in neuester Zeit von Nessler und Barth***) angegebene Bestimmung der flüchtigen Säure in Weinen; die Verfasser destilliren aus einem Chlorcalciumbad bei der Siedetemperatur der Essigsäure (119—120° C.) etwa 2 Stunden.

Allein auch diese Methode nimmt für die Praxis, besonders bei mehreren Bestimmungen, zu viel Zeit in Anspruch.

Dagegen ist es mir gelungen, durch Einleiten von Wasserdämpfen in die etwas concentrirte und auf Kochtemperatur gehaltene Flüssigkeit die flüchtige Säure rasch und vollständig in das Destillat überzuführen, ohne dass der hierzu nöthige Apparat complicirt und eine ständige Beobachtung des Verlaufes erforderlich wäre. †)

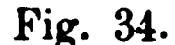
*) Diese Zeitschrift **8**, 416.

) Diese Zeitschrift **18, 208.

***) Diese Zeitschrift **22**, 166.

†) Zur Bestimmung der Essigsäure im holzessigsauren Kalke hat R. Fresenius schon vor einigen Jahren eine ebenfalls auf der Destillation mit Wasserdämpfen beruhende Methode angegeben, vergl. diese Zeitschrift **14**, 172.

Ich benutze den in Fig. 34 veranschaulichten Apparat. A und B sind zwei durch Glasröhren verbundene Kochkolben, von denen A circa 500 *cc* fasst und mit 300 *cc* Wasser beschickt wird. In B (Inhalt circa 300 *cc*) gibt man 50 *cc* Wein, sowie zur Vermeidung des blasigen Aufschäumens eine Messerspitze voll Tanninpulver.


Fig. 34.



Die Glasrohrverbindung reicht in dem Kolben B bis nahe an den Boden und ist nach unten ziemlich stark verengt.

Von B führt ein Destillationsrohr, 6 *mm* weit, über dem Stopfen mit einer Kugel versehen und an dem in den Hals des Kolbens befindlichen Ende schräg abgeschliffen, in den Kühler C.

Der Vorlagekolben D fasst bis zum Hals 200 *cc*. Bei Ausführung der Bestimmung werden die Flüssigkeiten in den Kolben A und B gleichzeitig zum lebhaften Kochen erhitzt, und sobald dies erreicht ist, wird die Flamme unter B kleiner gemacht.

Die flüchtigen Bestandtheile des Weines destilliren über und das vollständige Uebergehen, insbesondere der flüchtigen Säure, wird durch die in Folge der Verengung des Verbindungsrohres mit sehr grosser Lebhaftigkeit den Wein durchströmenden Wasserdämpfe erreicht.

Die Schrägung des Destillationsrohres und die Kugel bezwecken, die möglicherweise bis dorthin mitgerissenen Weintheilchen wieder in den Destillationskolben zurückzuführen.

Der Versuch wird beendet, wenn 200 *cc* übergegangen sind, was in längstens $^3/_4$ Stunden erreicht ist. Dabei ist der Wein nur auf etwa $^1/_4$ seines ursprünglichen Volumens concentrirt worden und eine mögliche Zersetzung seiner Extractbestandtheile so gut wie vollständig vermieden.

Der Inhalt der Vorlage wird als Essigsäure titrirt.

Ich lasse die Aufzählung der von mir angestellten Versuche folgen, welche beweisen, dass

Versuchsflüssigkeit.	Enthaltend an Essigsäure	Angewandte Menge	Destillat: nach einer Zeit von	übergegangene Menge	Titration auf Essigsäure berechnet	Titration von 200 *cc*
	Proc.	*cc*	Minuten	*cc*	Proc.	Proc.
Derselbe mit Zusatz	Wein 0,0592	50		100	0,2496	
von Essigsäure.	Zusatz 0,2360			100	0,0384	
	0,2952			70	0,0032	
b.				270	0,2912	0,2880
D. Wein		50	33	100	0,0384	
0,62 fr. Säure.			weiteren 10	50	0,0032	
			„ 10	50	0,0010	
				(100)	0	
a.			53	200	0,0426	0,0426
Derselbe.		50	30	100	0,0384	
			weiteren 8	50	0,0064	
			„ 9	50	0,0010	
				(100)	0	
b.			47	200	0,0458	0,0458

Einige Bestimmungen der flüchtigen Säure nach dieser Methode in verschiedenen Weinen.

	Enthaltend an: Alkohol	freie Säure auf Weinsäure berechnet	Destillat: nach einer Zeit von	übergegangene Menge	Titration auf Essigsäure berechnet
	Gew.-Proc.	Proc.	Minuten	*cc*	Proc.
Weisswein	3,35	0,76	42	200	0,070
do.	5,87	0,66	43	200	0,064
do.	10,38	0,77	35	200	0,054
Rothwein	9,41	0,52	37	200	0,106
Sherry (gespritet) . .	18,15	0,32	30	200	0,138

Die Versuche wurden in der hiesigen agricultur-chemischen Versuchsstation ausgeführt.

Karlsruhe, den 15. April 1883.

Ueber die Anwendung eines mit Bromdämpfen geschwängerten Luftstroms zur Fällung des Mangans.

Von

Nic. Wolff,

Chemiker der Union in Dortmund.

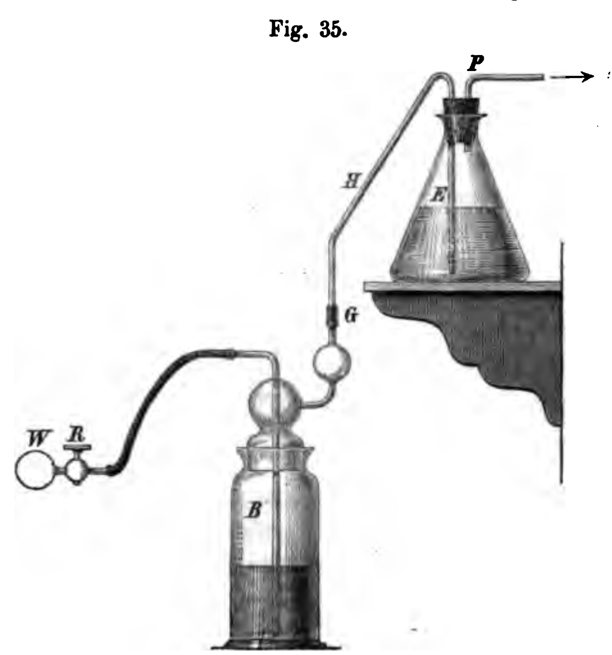
In den Laboratorien der Eisenhütten wird die Trennung des Mangans vom Eisen in der Regel durch wiederholtes Fällen des Eisens mit essigsaurem Natron nach bekannter Methode ausgeführt. Der aus den vereinigten Filtraten mit Brom ausgefällte Manganniederschlag ist alkalihaltig und kann deshalb nicht ohne Weiteres zur Gewichtsbestimmung des Mangans verwandt werden. Ersetzt man aber bei der Trennung des Mangans vom Eisen die Natronsalze durch die entsprechenden Ammonsalze, so kann man den aus den ammoniakalischen Filtraten mit Brom gefällten Manganniederschlag direct zur Gewichtsbestimmung des Mangans benutzen. Den meisten meiner Collegen erschien die Fällung des Mangans mit Brom aus einer »so viele Ammonsalze enthaltenden Lösung« bisher sehr bedenklich; sie befürchteten die Bildung von Bromstickstoff, die unvollständige Ausfällung des Mangans etc. Seit einiger Zeit wende ich nun zur Fällung des Mangans aus der eben erwähnten ammoniakalischen Manganlösung einen mit Bromdämpfen geschwängerten Luftstrom mit grossem Vortheil an. Hierbei ist eine Bildung von Bromstickstoff nicht zu befürchten; die Fällung des Mangans ist vollständig; etwaige Verunreinigungen des Broms beeinflussen das Resultat nicht; der Bromverbrauch ist bedeutend geringer, als bei der Fällung des Mangans mit Bromwasser, und zudem gestattet mir dieses Verfahren ein viel schnelleres Arbeiten, als das bisherige. (Ich spare einen ganzen Arbeitstag und kann nach diesem Verfahren eine gewichtsanalytische Manganbestimmung in einem Tage ausführen.)

Zur Fällung des Mangans benutze ich den in Fig. 35 dargestellten einfachen Apparat:

Aus der Windleitung W (hier Abzweigung von den Gebläsen der Schmiedefeuer) geht ein durch den Hahn R regulirbarer Luftstrom durch eine Bromwasser enthaltende Waschflasche B, auf deren Boden sich Brom befindet, tritt dann (mit Bromdämpfen geschwängert) durch die möglichst kurze Gummischlauchverbindung G in die Röhre H ein und streicht durch die sehr stark ammoniakalisch gemachte Manganlösung, die sich in der grossen Erlenmeyer'schen Kochflasche E befindet. Die abgehenden Dämpfe gelangen bei P durch die

zweite Durchbohrung des Gummistopfens S mittelst einer Rohrleitung in's Freie. (Das in die Flüssigkeit tauchende Ende von H muss so weit vom Boden der Flasche E entfernt sein, dass der bromhaltige Luftstrom denselben nicht trifft, da sich sonst an die getroffene Stelle sehr fest haftender Manganniederschlag setzen würde. Das untere Ende von H bekommt stets einen Anflug des Niederschlags, den man aber später leicht mit einem Stückchen feuchten Filtrirpapiers abreiben und auf's Filter geben kann.) Wenn die schwarzbraunen Flocken des Manganniederschlags sich scharf abgeschieden in der Flüssigkeit zeigen, und

Fig. 35.



letztere bei durchfallendem Lichte nur mehr bräunlich bis gelblich (je nach der Menge des Mangans) von sehr fein vertheiltem Niederschlag erscheint, dann ist die Fällung beendigt. Die Flüssigkeit muss nach der Fällung noch ammoniakalisch sein; man setze deshalb vor derselben einen ziemlichen Ueberschuss von Ammoniak zu, dann hat man weder die Bildung von Bromstickstoff noch eine unvollständige Fällung des Mangans zu befürchten. In der Regel genügt zur Fällung von schon ziemlich bedeutenden Mengen Mangan (z. B. bei der Analyse von manganreichen Brauneisensteinen oder Ferromangan) ein etwa 15 bis

20 Minuten langes Durchleiten eines nicht allzu lebhaften bromhaltigen Luftstroms. Nach beendigter Fällung vertausche ich die Bromwaschflasche mit einer Waschflasche, die ammoniakalisches Wasser enthält, und lasse etwa 15 Minuten lang einen lebhaften Luftstrom durch die Flüssigkeit streichen. Hierdurch wird das von derselben zurückgehaltene Gas, (Stickstoff?) welches das Filter sehr stark (mechanisch) angreifen würde, ausgetrieben; auch wird der Niederschlag sehr feinflockig und setzt sich in der jetzt wasserhellen Flüssigkeit gut ab. Ich filtrire dann sofort ab, und zwar benutze ich zur Filtration der circa 1,5 bis 2 Liter betragenden Flüssigkeitsmenge mit grossem Vortheil den Dr. Kaysser'schen Heber, den ich schon bei der Fällung als Zuleitungsröhre H gebrauche, wasche den Niederschlag zur Entfernung der Ammonsalze gut mit kaltem Wasser aus, trockene, glühe und bestimme das Mangan als Mn_3O_4. Bei einigermaassen beträchtlichen Mengen Mangansuperoxyd-Niederschlag ist es rathsam denselben erst bei gut bedecktem Tiegel vorsichtig anzuwärmen, nach und nach stärkere Hitze zu geben und erst nach vollständiger Verkohlung des Filters bei offenem Tiegel scharf zu glühen.

Statt gepressten Wind durch den Apparat zu treiben, kann man natürlich auch einen Luftstrom durch denselben saugen und zu dem Ende bei P eine Pumpe (Wasserstrahlpumpe) anschliessen.

Der auf diese Weise erzielte, mit Bromdämpfen geschwängerte Luftstrom liesse sich wohl auch in vielen Fällen sehr vortheilhaft statt des Chlorstroms anwenden.

Als Beleg für die vollständige Ausfällung des Mangans nach oben angeführter Methode führe ich folgende Versuche an:

0,5 *g* Kaliumpermanganat wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Vertreibung des Chlors erhitzt, dann auf etwa 2 Liter verdünnt, stark ammoniakalisch gemacht, und das Mangan nach obigem Verfahren gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, nochmals in Salzsäure gelöst und die Lösung wie oben behandelt zur Entfernung des Alkalis aus dem ersten Manganniederschlage.

	Versuch I.	II.
0,5 *g* Kaliumpermanganat ergaben:	0,2416 *g* Mn_3O_4	0,2410 *g* Mn_3O_4
0,5 « « ergeben berechnet:	0,24139 *g* Mn_3O_4.	

Ueber das Verhalten von Chlor-, Brom- und Jodsilber gegen Brom und Jod.

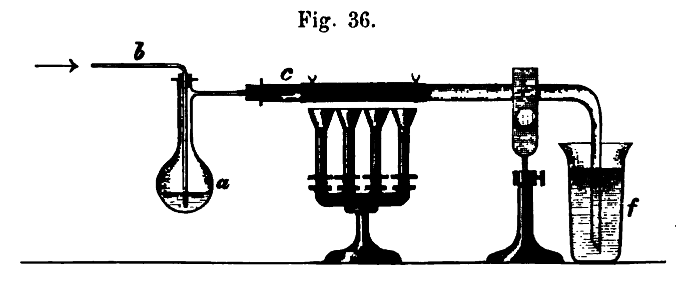
Von

Paul Julius.

Ich habe in dem Bestreben, die Anwendung von Thallium- oder Palladiumoxydul bei der Bestimmung von Jod neben Chlor und Brom zu umgehen, Versuche über die Einwirkung von Bromdampf auf Jodsilber und Chlorsilber angestellt, in der Erwartung, dass, wie gewöhnlich angenommen wird, das Jodsilber vollständig in Bromsilber übergeführt werde, das Chlorsilber dagegen unverändert bleibe.

Einwirkung von Brom auf Jodsilber. Ueber Jodsilber, ferner über Gemenge von Jod- und Bromsilber wurde in dem durch Fig. 36 veranschaulichten Apparat Bromdampf geleitet, während die Proben 10 Minuten hindurch geschmolzen erhalten wurden.

Fig. 36.



Durch die Röhre b streicht ein, von einem Gasometer kommender, durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneter Luftstrom über das in dem Hofmann'schen Kölbchen a befindliche Brom. Die mit Luft gemengten Bromdämpfe gelangen hierauf in die aus schwer schmelzbarem Glase hergestellte Röhre c, die verjüngt und nach unten umgebogen in ein Gefäss f mit Kali- oder Natronlauge taucht.

Wie aus den folgenden Resultaten zu ersehen ist, kann auf diese Weise Brom neben Jod genau bestimmt werden, da die Umwandlung des Jodsilbers in Bromsilber eine leichte und vollständige ist.

0,2873 *g* AgJ	ergab:	0,2295 *g* AgBr
	berechnet:	0,2295 *g* AgBr
0,5077 *g* AgJ	ergab:	0,4097 *g* AgBr
	berechnet:	0,4064 *g* AgBr

1,0885 *g* Ag J	ergab:	0,8699 *g* Ag Br
	berechnet:	0,8710 *g* Ag Br
0,4816 *g* Ag J	ergab:	0,7795 *g* Ag Br
0,3940 *g* Ag Br	berechnet:	0,7794 *g* Ag Br .
0,2227 *g* Ag J	ergab:	0,4749 *g* Ag Br
0,2978 *g* Ag Br	berechnet:	0,4760 *g* Ag Br

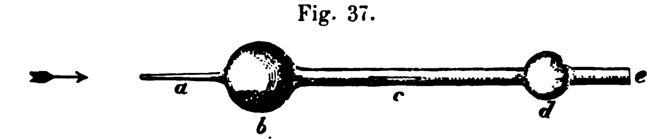
Einwirkung von Brom auf Chlorsilber. Bei 120° C. im Luftbade getrocknetes Chlorsilber wurde in dem in Fig. 36 dargestellten Apparat mit Bromdampf behandelt, wobei sich zeigte, dass nach 1—2 stündiger Behandlung alles Chlorsilber in Bromsilber umgewandelt worden war.

0,4644 *g* Ag Cl	ergab:	0,6049 *g* Ag Br
	berechnet:	0,6085 *g* Ag Br
0,4692 *g* Ag Cl	ergab:	0,6157 *g* Ag Br
	berechnet:	0,6161 *g* Ag Br
0,3612 *g* Ag Cl	ergab:	0,4750 *g* Ag Br
	berechnet:	0,4734 *g* Ag Br

Einwirkung von Jod auf Chlor- und Bromsilber. Durch die nachfolgenden Versuche ist die gewiss interessante Thatsache constatirt, dass Chlor und Brom auch durch Joddampf aus ihren Silberverbindungen vollständig verdrängt werden; freilich ist dazu eine etwas längere Zeit, in dem einen Falle 6—10, in dem andern 3—4 Stunden, nöthig.

Diese Operationen wurden in einem Apparate ausgeführt, dessen wesentlicher Bestandtheil, die in Fig. 37 dargestellte Kugelröhre ist.

Fig. 37.



Durch a streicht wieder ein getrockneter Luftstrom über das in der Kugel b befindliche und durch einen Gasbrenner erwärmte Jod. Das Gemisch von Luft und Joddampf streicht nun über das die Substanz enthaltende Schiffchen c und von da nach d, wo das Jod in Blättchen ansublimirt. Ist alles Jod aus b vertrieben, so kehrt man die Röhre um, verschliesst das Ende e mit einem durchbohrten Kork, in dem eine Glasröhre eingefügt ist, und leitet unter gleichzeitigem Erhitzen

von d den Luftstrom von dieser Seite über das Schiffchen. Nachdem alles Jod zurücksublimirt ist, kann man das Schiffchen leicht bei d aus der Röhre herausnehmen.

AgCl: 0,6610 *g*	ergab:	1,0801 *g*	AgJ
	berechnet:	1,0823 *g*	AgJ
AgCl: 0,3241 *g*	ergab:	0,5253 *g*	AgJ
	berechnet:	0,5307 *g*	AgJ
AgBr: 0,4872 *g*	ergab:	0,6047 *g*	AgJ
	berechnet:	0,6082 *g*	AgJ
AgBr: 0,6032 *g*	ergab:	0,7496 *g*	AgJ
	berechnet:	0,7537 *g*	AgJ

Aus diesen Versuchen ergibt sich somit, dass ein jedes Halogen, im Ueberschusse angewandt, im Stande ist, jedes andere aus seiner Silberverbindung auszutreiben.

Wien, Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule, im Juli 1883.

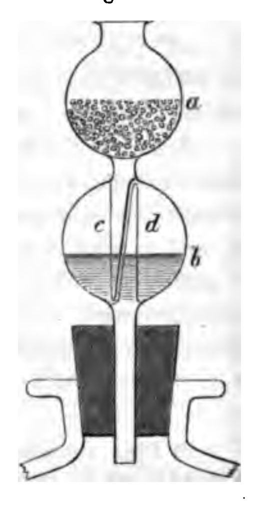
Ein neuer Exsiccatoren-Aufsatz.

Von

Paul Julius.

Die bisher gebräuchlichen Exsiccatoren-Aufsätze von Schrötter und von Suess*) leiden an dem Uebelstande, dass der Kork der unter ihnen angebrachten Eprouvette bei etwas zu starker Füllung durch die Schwefelsäure rasch zerstört wird und Ueberspritzen oder gar Herabfallen der kleinen Eprouvette auf die zu trocknenden Objecte eintritt.

Fig. 38.



Der in Fig. 38 dargestellte, vom Glasbläser leicht herzustellende und billige Apparat vermeidet diese Uebelstände, indem er ohne Eprouvette in den Pfropf des Exsiccators eingesetzt wird und ein Ueberspritzen von Schwefelsäure in den letzteren vollkommen verhindert.

*) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 319.

Stellt man einen heissen Tiegel in den Exsiccator, so wird die in b befindliche Schwefelsäure durch das Röhrchen c in die Kugel a getrieben, verbreitet sich in den daselbst befindlichen Glasperlen und gestattet der Luft den Austritt; beim Abkühlen wird die Säure nach b zurückgesaugt, die Luft tritt durch c unter Schwefelsäure aus und gelangt somit getrocknet durch d in den Exsiccator.

Zum Entleeren des Apparates, wenn derselbe lange Zeit in Gebrauch war, setzt man in die obere Oeffnung der Kugel a mit Hülfe eines durchbohrten Pfropfes das Rohr einer Pipette ein, bringt die Flüssigkeit durch Saugen in die obere Kugel a und entleert dieselbe.

Wien, Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule, im Juli 1883.

Ueber eine praktisch erprobte Reconstruction der Lintner'schen Druckflasche.

Von

A. Gawalovski.

Die Verzuckerung der Stärke behufs quantitativer Ermittelung derselben erfolgt wie bekannt am vortheilhaftesten unter Druck bei 115 ° C. Dies erzielt man am bequemsten in der Lintner'schen Flasche, welche eventuell durch das von Mohr (in dessen Werk: »Titrirmethode« 5. Aufl. pag. 310 Fig. 109) empfohlene Geräth ersetzt werden kann. In beiden Fällen ist aber die Verschlussart etwas umständlich, weshalb ich nachstehende, durch Fig. 39 verdeutlichte Construction empfehle.*)

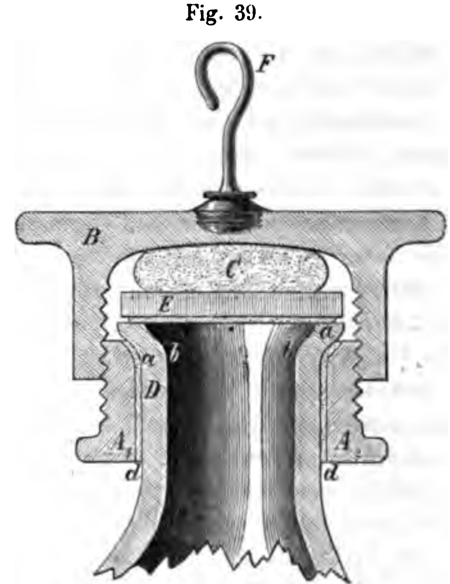
Eine gewöhnliche Sodawasserflasche D (in Oesterreich kurzweg »Kracherl« genannt) wird am Halse mit einer Metallfassung A_1 A_2 versehen, welche mittelst Schraubengewinde mit der Verschlusskapsel B verbunden wird. A_1 und A_2 sind an dem Flaschenhalse mittelst eines Kautschukschlauches d gedichtet, wodurch zugleich der Druck des Metalles gegen das Glas gemildert wird. Die Kapsel B drückt den Kautschukballen C und durch diesen das Deckgläschen E auf den plan abgeschliffenen Flaschenhals a a, welcher bei b b conisch ausgeschliffen ist. Die Kapsel B besitzt

*) Diese Druckflasche wird auf meine Veranlassung von der Firma Fr. Fischer und Röwer in Stützerbach geliefert.

bei F einen Haken, mittelst dessen man die Flasche (nachdem dieselbe mit der stärkehaltigen Substanz und verdünnter Schwefelsäure beschickt wurde) in das allmählich auf 115 ° geheizte Paraffinbad einsenkt.

Die Vortheile dieser Anordnung sind: rasches Zusammenstellen des Apparates, leichte Entleerung desselben, bequemes Reinigen der Flasche. Endlich kann dieselbe, bei allfälligem Bruche, leicht durch eine Reserveflasche von gleicher Halsweite ersetzt werden, wobei zu berücksichtigen ist, das die Kosten des Besatzes höchst gering sind.

Fig. 39.



Auch unterliegt diese Flasche nicht so leicht dem Springen, weil dieselbe gleichartige Wanddicke bekommen kann, sonach die Ausdehnung beim Erhitzen, beziehungsweise die Zusammenziehung beim Erkalten des Glases eine gleichmässigere ist, als bei der Lintner'schen Flasche, die in der Regel einen dicken Boden hat.

Das Oeffnen und Schliessen der Flasche ist schneller und leichter zu bewerkstelligen, als bei Lintner's Construction.

Schliesslich kann diese Construction — falls man der Zersetzungsflasche einen abgeflachten Boden gibt — in ein auf 115 ° C. geheiztes Luftbad eingesetzt werden, wodurch die Arbeit, wegen Wegfall des Paraffinbades, eine reinlichere wird.

Brünn, im Mai 1883.

Ueber Extractionsapparate.

Von

A. Gawalovski.

Wer vielfach Extractionen von Gerbstoffmaterialien, **Futterstoffen**, Oelrückständen etc. vorzunehmen hat, wird handliche Extractionsapparate willkommen heissen. Möglichst ökonomische Ausnutzung der mitunter kostspieligen Extractionsmittel, Schonung der Geruchsnerven, thunlichst vollständige Gewinnung der zu extrahirenden Substanz sind wohl die Hauptanforderungen, welche man an ein Extractionsgeräth stellt. Bei den in meinem Laboratorium häufig vorzunehmenden Gerbstoffbestimmungen in Lohspänen, Knoppernmehl etc. hatte ich Gelegenheit die Vor- und Nachtheile der unterschiedlichen Extractionsapparate zu erproben und entschied ich mich in Folge dessen endgültig für die Ph. Wagner'sche Construction.

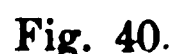
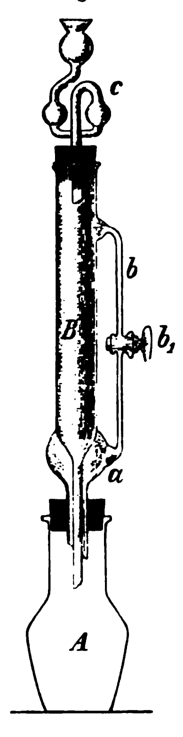


Fig. 40.



Wenn ich trotzdem einige Aenderungen an der Anordnung dieses Apparates mache, so soll dies nicht als »Verbesserungssucht«, sondern einzig als das Product gemachter Erfahrungen angesehen werden. Die hier beschriebenen Aenderungen beschränken sich auf geringe constructive Varianten, die aber meines Erachtens nicht unwerth sind, bekannt gegeben zu werden.

Wesentlich bringe ich an dem Aetherdampfröhrchen b (Fig. 40) einen Hahn b_1 (entweder Geissler'schen Glashahn oder, falls es die Extractionsflüssigkeit gestattet, einen Quetschhahn) an. Hierdurch ist es ermöglicht, von Zeit zu Zeit b abzusperren, wo dann, sobald die Flamme unter dem Kölbchen A entfernt wird, die gesättigte Extractlösung aus B nach A gesaugt (die Zuckerleute sagen: »abgelutscht«) wird. Man erreicht auf diese Art die frühere Erschöpfung der zu extrahirenden Substanz in B.

Das Aetherdampfgefäss a lasse ich derart erweitern, dass die zu extrahirende Substanz in B continuirlich durch die aus A aufsteigen-

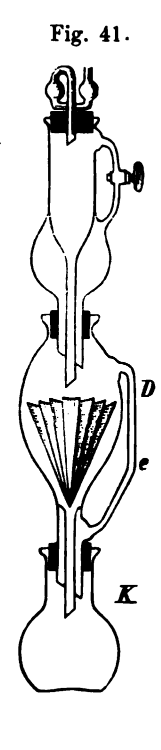


Fig. 41.

den Dämpfe heiss erhalten wird, was bei Fettrückständen nicht unwichtig ist. Um die unbequemen Rückflusskühler zu vermeiden, setze ich auf B einfach ein kurzes Welter'sches Rohr c, welches einestheils gegen Dampfverlust und Luftzutritt schützt, anderntheils die jederzeitige Nachfüllung von Extractionsflüssigkeit gestattet.

Werden Substanzen extrahirt, die selbst bei der besten Baumwollfiltration ein trübliches Extract liefern, so combinire ich diesen reconstruirten Apparat mit einem Drechsel'schen Trichter (Fig. 41) D, welchen ich jedoch insofern ändere, als ich die Aetherdämpfe aus dem Siedekolben K durch das Aetherröhrchen e streichen lasse, welches besagte Röhrchen mit K nicht in directer Verbindung steht, sonach nicht so leicht zerbrechlich ist, wie bei Drechsel's Anordnung.

Fr. Fischer & Röwer in Stützerbach liefern diesen Apparat in eben so correcter als eleganter Ausführung.

Gasentwickelungs-Apparat.

Von

Dr. P. Seidler.

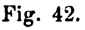
Der in Fig. 42 veranschaulichte Gasentwickelungs-Apparat *) soll hauptsächlich zur Darstellung von Kohlensäure, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff dienen.

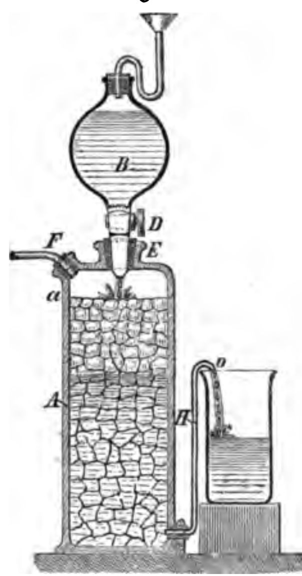
In der dargestellten Form eignet er sich hauptsächlich für den Gebrauch in Laboratorien.

Der Apparat besteht im Wesentlichen aus dem Entwickelungsgefäss A, dem Säureballon B und dem Steigerohr H. Das Entwickelungsgefäss wird z. B. für die Darstellung von Kohlensäure etwa bis zur Marke a mit Kalksteinstückchen angefüllt und durch den Stutzen E concentrirte Chlorcalciumlösung hinzu gegeben, bis diese beginnt bei o auszutreten.

*) Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin liefern diesen Apparat.

Alsdann setzt man den mit Salzsäure gefüllten Ballon B auf E und öffnet den Hahn D, worauf die Säure in dünnem Strahl aus B austritt. Es bildet sich auf bekannte Weise Chlorcalcium und Kohlensäure. Letztere tritt durch Rohr F aus, während die Salzsäure langsam von oben nach unten die Kalksteinfüllung durchfliesst und durch Rohr H als neutrale Chlorcalciumlösung abfliesst.


Fig. 42.



Je nachdem man den Hahn D mehr oder weniger öffnet, erhält man einen mehr oder weniger starken gleichmässigen Gasstrom.

Die Gasentwickelung nimmt von oben nach unten ab; in den untersten Schichten ist sie gleich Null.

Die Kalksteinfüllung hält eine geraume Zeit aus und wird ab und zu erneuert.

Der Apparat wird auch mit Vortheil zum Abstumpfen saurer Flüssigkeiten verwendet.

Zur Aufschliessung des Chromeisensteins.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

H. Schwarz.

In Ihrer Zeitschrift*) finde ich eine Bemerkung über das von mir angegebene Aufschliessen des Chromeisensteins mit geschmolzenem Kalihydrat und Kaliumchlorat im Silbertiegel. Da sich diese Methode in meinem Laboratorium durch fast zehn Jahre in den Händen meiner Schüler durchaus als brauchbar erwiesen hat, möchte ich gegen die a. a. O. gemachte Bemerkung, dass der Silbertiegel dabei stark angegriffen werde, protestiren. Es kann ein Schadhaftwerden nur dann eintreten, wenn bei der Anfertigung des Silbertiegels irrationell verfahren wurde. Wenn der Arbeiter das ihm gegebene reine Silber stark

*) Diese Zeitschrift **22**, 83. Die Bemerkung rührt von H. N. Morse und W. C. Day her.

spratzen lässt und dann den Silberkuchen derart austreibt, dass der durch das Spratzen poröse Theil den Boden des Tiegels bildet, so kann dadurch eine undichte Stelle gerade am Boden entstehen, welche dann das geschmolzene Kalihydrat durchdringen lässt. Wenn aber dieser poröse Theil weggeschnitten wird oder man überhaupt durch sehr langsames Erkaltenlassen das Spratzen vermeidet, so halten die Silbertiegel sehr lange dicht und können zu mindestens 100 Aufschliessungen benutzt werden. Bei sorgfältiger Ausführung ist die Aufschliessung eine sehr vollkommene. Ich lasse den beim Auslaugen bleibenden Rückstand stets trocknen, schwach glühen, mit Salzsäure das Eisenoxyd ausziehen und den Rückstand nochmals in gleicher Art aufschliessen. Wenn der Chromeisenstein vorher gut geschlämmt ist, wird selten mehr als eine Spur Chromsäure bei dieser Rückstandsanalyse gewonnen. Die Bestimmung geschieht durch Einfliessenlassen der Kaliumchromatlösung in eine saure Lösung von überschüssigem Ferrosulfat und Rücktitrirung mit Kaliumpermanganat. — Eine Umkehrung in der Art, dass die Eisenlösung in die Kaliumchromatlösung einfliesst, ist fehlerhaft, da sich leicht chromsaures Chromoxyd bildet, das schwierig weiter reducirt wird.

Ueber die Phosphorescenz des Schwefels.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

H. Schwarz.

Eine interessante Bestätigung von Heumann's Phosphorescenz des Schwefels *) erhielt ich neuerdings von einem Pulverfabrikanten. Das Trocknen des Schiesspulvers geschieht in hiesigen Fabriken in Kammern, die durch einen Kachel-Massenofen von aussen ziemlich stark erhitzt werden. Ich beobachtete in diesen Trockenstuben häufig einen eigenthümlichen Geruch, von verdampfendem Schwefel herrührend, und erfuhr auf meine Anfrage, dass man oft am Abend durch die nach aussen gehenden Fenster beobachtet habe, dass sich oberhalb des Heizofens (gänzlich ungefährliche) Flämmchen von bleicher Farbe gezeigt hätten, augenscheinlich von der Phosphorescenz des Schwefels herrührend.

*) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16**, 139.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber das Verhältniss zwischen Glycerin und Alkohol im Bier.

Von

Eugen Borgmann.

In einer früheren Arbeit *) suchte ich festzustellen, in welchem Verhältniss sich Alkohol und Glycerin bei der Gährung verschieden zusammengesetzter Moste bilden, und schien es mir nicht unwichtig, auch in verschiedenen Bieren den Alkohol- und Glyceringehalt zu bestimmen, um zu entscheiden, in welchem Verhältniss diese beiden Bestandtheile in den Bieren vorhanden sind.

Zur Bestimmung des Alkohols diente mir die Destillationsmethode, nach Entfernung der Kohlensäure durch Schütteln und unter Zusatz einer geringen Menge von Tannin. Die Glycerinbestimmung führte ich nach der von mir früher beschriebenen Methode aus, welche ich bei Süsweinen anwende. **)

Ich muss jedoch bemerken, dass das gewonnene Glycerin nicht vollkommen rein ist, (eine Methode, bei welcher absolut reines Glycerin zur Wägung kommt, ist mir überhaupt nicht bekannt); doch kann man bei Anwendung einer und derselben Untersuchungsmethode, selbst wenn dieselbe den wahren Gehalt an Glycerin nicht absolut genau angibt, immerhin vergleichbare Resultate erzielen, die zu gewissen Schlussfolgerungen berechtigen. Die angewandte Methode ergab bei vergleichenden Bestimmungen bei einem und demselben Bier nur Differenzen von $\pm$ 0,01 — 0,015 Procent.

Bei dieser Gelegenheit will ich darauf aufmerksam machen, dass die Bestimmung des Glycerins nach der von Neubauer und mir angegebenen Methode***) nur dann richtige und übereinstimmende Resultate liefert, wenn man Folgendes dabei beobachtet:

Der alkoholische Auszug der mit Kalk eingedampften Flüssigkeit muss mit heissem 96 % Alkohol geschehen, auch ist bei dem späteren Zusatz von absolutem Alkohol und Aether der absolute Alkohol zuerst zuzusetzen und dann erst der Aether, nicht aber direct ein Gemisch von 1 Theil absolutem Alkohol und $1^1/_2$ Theil Aether.

*) Diese Zeitschrift **22,** 58.

) Diese Zeitschrift **21, 239.

***) Diese Zeitschrift **17,** 442.

Die bei der Untersuchung verschiedener Sorten Bier erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Laufende Nr.	Brauerei.	Bezeichnung.	100 cc enthalten Gramme		Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin	
			Alkohol	Glycerin	Alkohol	Glycerin
1	Bass & Co. Burton on Trent	Pale Ale	9,222	0,411	100	4,456
2	Barclay Perkins & Co. London	Double brown Stout	9,016	0,413	100	4,580
3	Samuel Allsopp & Sons Burton on Trent	India Pale Ale	5,857	0,299	100	5,105
4	Actien-Brauerei Aschaffenburg	Lagerbier	5,117	0,215	100	4,201
5	Bürgerliches Brauhaus, Pilsen	„	5,099	0,215	100	4,216
6	Gross & Oberländer, Frankfurt a. M.	„	4,884	0,213	100	4,361
7	Franz Erich, Erlangen	„	4,696	0,222	100	4,727
8	F. W. Bille, Stockholm	„	4,662	0,223	100	4,783
9	L. Gratweil, Wiesbaden	„	4,622	0,212	100	4,586
10	Actien-Brauerei, Culmbach	„	4,492	0,239	100	5,320
11	Rheinische Actien-Brauerei, Mainz	„	4,477	0,192	100	4,288
12	Kloster-Brauerei, Gebr. Meininghaus, Dortmund	„	4,352	0,210	100	4,825
13	J. Caesar, Wiesbaden	„	4,306	0,230	100	5,341
14	H. A. Bender, Wiesbaden	„	4,204	0,183	100	4,352
15	Gross & Oberländer, Frankfurt a. M.	Wiener Lagerbier	4,119	0,222	100	5,388
16	Hackerbräu, München	Lagerbier	3,947	0,217	100	5,497
17	Henninger & Söhne, Frankfurt a. M.	„	3,939	0,205	100	5,204
18	Mainzer Actien-Brauerei, Mainz	„	3,889	0,161	100	4,140
19	Münchener Kind'l, München	„	3,788	0,204	100	5,385
20	Gebrüder Esch, Wiesbaden	„	3,621	0,184	100	5,081
21	W. Enders, Wiesbaden	„	3,619	0,192	100	5,305
22	Kerkow, Berlin	Weissbier	2,440	0,108	100	4,426

Wie aus der Berechnung des gegenseitigen Verhältnisses zwischen Glycerin und Alkohol ersichtlich, schwankt dasselbe in nicht sehr weiten Grenzen.

	Alkohol.	Glycerin.
Maximum	100	5,497.
Minimum	100	4,140.
Mittel aus obigen Bieren . . .	100	4,803.

Besonders wichtig ist das Resultat, welches die drei englischen Biere lieferten. Obgleich dieselben einen bedeutend höheren Alkoholgehalt als unsere einheimischen Biere besitzen, weicht doch das Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin von dem bei unseren Bieren gefundenen nicht ab.

Durch Bestimmung des Alkoholgehaltes und des Glyceringehaltes nach der angegebenen Methode ist demnach in den meisten Fällen die Möglichkeit gegeben, selbst einen nicht sehr bedeutenden Zusatz von Sprit oder Glycerin in damit versetzten Bieren zu erkennen.

Bestimmung relativ geringer Mengen von Alkohol in zähen Flüssigkeiten.

Von

Eugen Borgmann.

Zur Bestimmung relativ geringer Mengen von Alkohol in zähen Flüssigkeiten, wie Malzextracten u. s. w., bediene ich mich mit Vortheil folgender Methode:

100 bis 200 *g* der Substanz bringt man in einen geräumigen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen ist. In der einen Oeffnung befindet sich ein gebogenes Rohr, welches einerseits nur unter den Kork reicht und andererseits mit einem Kühler mit Vorlage in Verbindung steht. Durch die andere Oeffnung geht ein rechtwinklig gebogenes Rohr, dessen längeres Schenkelende beinahe den Boden des Kolbens berührt und dessen kürzeres mit einem beliebigen Dampferzeuger, (Papin'scher Topf oder Kolben mit Sicherheitsrohr) verbunden ist Den Kolben stellt man in ein Wasserbad und wird mit Hülfe von einströmendem Wasserdampf der sämmtliche Alkohol in verhältnissmässig kurzer Zeit aus der zähen Masse ausgeblasen und in der Vorlage aufgefangen.

Von dem Destillate, welches circa 100 *cc* beträgt, destillirt man nun auf gewöhnliche Weise $^2/_3$ ab und bestimmt das absolute Gewicht des zweiten Destillates, sowie das specifische Gewicht desselben (vermittelst eines kleinen Pyknometers von 30 *cc* Inhalt).

Alle Daten zur Berechnung des Alkoholgehaltes sind somit gegeben.

Gewürzuntersuchungen.

Von

Eugen Borgmann.

Für die Werthbestimmung von Gewürzen sind, wenn man von der mikroskopischen Prüfung absieht, noch so wenig Anhaltspunkte gegeben, dass man bestrebt sein muss, die vorhandenen chemischen Untersuchungsmethoden so viel wie möglich auszubilden und sie auf eine immer grössere Anzahl von reinen Gewürzen anzuwenden. Durch solche vergleichende Untersuchungen wird man nach und nach Werthe fixiren können, die zu einer richtigen Beurtheilung führen und soll die nachstehende Untersuchung einen weiteren Beitrag hierzu liefern.

Veranlasst durch die Mittheilung von C. H. Wolff »Ueber Werthbestimmung gepulverter Gewürze« *) habe ich es unternommen, eine Reihe von Gewürzen nach der indirecten Methode auf ihren alkoholischen Extract zu untersuchen. Die Gewürze, deren Prüfung ich vornahm, wurden seiner Zeit auf einer Droguen-Ausstellung in Amsterdam mit der silbernen Medaille prämiirt und repräsentiren die gebräuchlichen Handelssorten.

Was die Untersuchungsmethode betrifft, so wandte ich den von C. H. Wolff beschriebenen Extractions-Apparat an, nur verschloss ich das kleine Rohr, welches zur Aufnahme des Gewürzpulvers bestimmt ist, nicht mit Filtrirpapier, sondern brachte in dasselbe zuerst ein Stückchen Drahtnetz und auf dasselbe eine Schicht entfetteter Watte. Ferner diente mir an Stelle eines Kölbchens ein weithalsiges Glas, wie solches zum Trocknen von Filtern häufig Verwendung findet.

Die Gewürze wurden alle auf einer amerikanischen Gewürzmühle, welche man beliebig stellen kann, so fein wie möglich gemahlen, als-

*) Correspondenz-Blatt des Vereins analytischer Chemiker **2**, 91; diese Zeitschrift **20**, 296.

dann durch ein feines Sieb gesiebt und circa 5 *g* zur Extraction verwandt.

Während nun C. H. Wolff nach der Extraction den im Extractrohr befindlichen Gewürzpulverrückstand und auch den alkoholischen Auszug in vorher tarirte Porzellanschalen gab und zunächst im Wasserbade austrocknete respective eindampfte, dann noch 1 Stunde im Luftbad bei 100° C. liess und nach dem Erkalten wog, trocknete ich den ausgezogenen Gewürzrückstand in dem kleinen Rohr in einem Wassertrockenschrank bis zum constanten Gewicht.

Den alkoholischen Extract verdampfte ich in dem weithalsigen Glase auf dem Wasserbade und trocknete denselben später durch Aufsetzen eines mit zwei Glasröhren versehenen Gummistopfens in einem Strom getrockneten Leuchtgases ebenfalls bis zum constanten Gewicht. Das Leuchtgas wurde zu diesem Zweck durch einen mit Chlorcalcium gefüllten Standcylinder geleitet, strich von hier aus getrocknet über den Alkoholextractionsrückstand und brannte nachher unter dem Wasserbade.

Auf diese Art war es möglich, in circa 6 Stunden das ätherische Oel und die Feuchtigkeit aus dem Extract vollständig zu verjagen. Die Resultate der Untersuchung sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt mit gleichzeitiger Angabe der Aschengehalte der Gewürze.

Name des Gewürzpulvers.	Alkoholischer Extract aus der Differenz des bei 100° C. getrockneten Rückstandes.	Alkoholischer Extract durch Eintrocknen des Auszuges bei 100° C.	Differenz: ätherisches Oel und Wasser.	Asche. %
Schwarzer Pfeffer.				
Penang I.	25,455	12,904	12,551	4,591
Penang II.	24,932	12,110	12,822	4,150
Sumatra	22,696	10,458	12,238	4,412
Singapore	22,299	11,183	11,277	4,421
Aleppo	21,328	10,732	10,596	3,271
Weisser Pfeffer.				
Batavia	21,841	9,511	12,330	0,911
Singapore	21,018	9,250	11,768	0,910
Penang	19,913	9,044	10,869	1,544

Name des Gewürzpulvers.	Alkoholischer Extract aus der Differenz des bei 100° C. getrockneten Rückstandes	Alkoholischer Extract durch Eintrocknen des Auszuges bei 100° C.	Differenz: ätherisches Oel und Wasser.	Asche. %
		Zimmt.		
Ceylon I. Qual.	22,957	13,681	9,276	3,998
„ II. Qual.	21,835	12,120	9,715	3,601
„ III. Qual.	21,551	11,490	9,061	3,693
„ IV. Qual.	20,403	11,284	9,119	3,289
Japan I. Qual.	27,523	14,776	12,757	4,331
„ II. Qual.	23,476	10,963	12,513	4,685
Padang	32,615	21,903	10,712	3,520
China	26,156	12,570	12,586	1,858
Java	19,185	8,277	10,908	4,165
Cassia cinnamomea	19,864	7,659	12,205	2,066
Cassia vera	18,149	8,317	8,832	5,365
		Muskatblüthe.		
Banda (roth)	55,709	36,567	19,142	1,810
Padang	53,591	37,159	15,432	3,172
Pamanoekan	53,259	37,234	16,025	1,740
Padang, in einander gesteckt	48,477	34,961	13,516	2,093
Banda (weiss)	48,271	30,423	17,848	1,511
Penang	45,051	31,118	14,933	1,550
		Nelken.		
Penang	48,701	25,036	23,665	4,402
Amboina	47,694	20,217	27,477	5,210
Zanzibar	39,174	15,458	23,716	5,461
		Piment.		
Ohne Bezeichnung	22,459	9,964	12,495	3,053

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Die Arbeiten des internationalen Instituts für Maass und Gewicht *) sind, so weit sie bis jetzt zum Abschluss gelangt sind, veröffentlicht worden. Die Mittheilungen enthalten eine Reihe sehr interessanter Arbeiten über Maass- und Gewichtsbestimmungen von grösster Genauigkeit und über die dabei in Betracht kommenden Correctionen, so dass ich nicht versäumen will auf dieselben aufmerksam zu machen.

Die Einwirkung organischer Säuren auf Mineralien hat H. Carrington Bolton studirt und in zwei bereits früher besprochenen Abhandlungen **) das für eine gewisse Art von qualitativer Analyse Wichtige hierüber mitgetheilt. In einer dritten Abhandlung ***) bespricht er nunmehr das Verhalten der Mineralien zu organischen Säuren bei längerer Einwirkung. Da sich eine derartige Behandlung wohl weniger zu analytischen Zwecken eignet, so begnüge ich mich damit auf das Original hinzuweisen.

Die Spannung des Quecksilberdampfes bei niedrigen Temperaturen, welche für genaue Druckbestimmungen mittelst des Quecksilberbarometers oder -Manometers von Wichtigkeit ist, hat neuerdings Hagen †) und auch Hertz †) bestimmt. Beide sind dabei zu Werthen gelangt, die von den bisher allgemein benutzten, durch Regnault bestimmten, sehr erheblich abweichen; die Resultate der neuen Bestimmungen zeigen auch unter einander recht bedeutende Differenzen. Ich muss mich darauf beschränken, die erhaltenen Zahlen mit den von Regnault ermittelten zusammenzustellen.

*) Travaux et Memoires du Bureau international des Poids et Mesures **1**, Paris. — Zeitschrift für Instrumentenkunde **3**, 1.

) Vergl. diese Zeitschrift **19, 60 und **20**, 91.

***) Chemical News **47**, 251.

†) Zeitschrift für Instrumentenkunde **2**, 404.

Die Spannung des Quecksilberdampfes beträgt:

bei	nach Regnault *mm*	Hagen *mm*	Hertz *mm*
0°	0,0200	0,015	0,0002.
20°	0,0372	0,021	0,0013.
40°	0,0767	0,033	0,0064.
60°	0,1634	0,055	0,026.
80°	0,3528	0,102	0,092.
100°	0,7455	0,210	0,287.

Zur Spectralanalyse. In dieser Zeitschrift **19,** 60 habe ich auf die Beobachtungen Lockyer's aufmerksam gemacht, welche denselben zu der Ansicht führten, dass die jetzt Elemente genannten Substanzen zusammengesetzte Körper seien.

H. W. Vogel*) sucht nun die von Lockyer gefundenen Thatsachen in anderer Weise zu erklären. Er erinnert daran, dass bei den Absorptionsspectren gelöster Körper die Lage mancher Absorptionsstreifen durch das Lösungsmittel beeinflusst wird, während andere Streifen auch bei verschiedenen Lösungsmitteln ihre Stelle unverändert beibehalten. In ähnlicher Weise, glaubt der Verfasser, könnten auch die hellen Linien glühender Gase durch die Anwesenheit anderer Gase zum Theil in ihrer Lage beeinflusst werden,**) so dass sich die von Lockyer beobachteten Verschiedenheiten in den Spectren einiger Körper durch die An- oder Abwesenheit anderer Körper erklären liessen.

Bei der gewöhnlichen Art der Spectralanalyse ist jedoch ein derartiger Einfluss fremder Körper, der wie es scheint besonders bei sehr hohen Temperaturen bemerklich wird, wohl nicht zu fürchten.

Ueber das Photographiren der Funkenspectren, speciell von Salzlösungen, hat W. N. Hartley***) Mittheilungen gemacht. Danach

---

*) Sitzungsber. d. K. Pr. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1882 p. 905; durch Chem. Centralblatt [3. F.] **14,** 34.

**) Der Verfasser führt an, dass A. Kundt für die Absorptionsspectren der Gase denselben Einfluss fremder Beimengungen (wenn auch in viel schwächerem Maasse) constatirt hat, den man bei Flüssigkeiten schon länger kennt, und dass er es für wahrscheinlich hält, dass auch die hellen Linien leuchtender Gase durch Beimischung eines anderen nicht leuchtenden Gases eine Verschiebung erleiden können.

***) Journal of the royal society **34,** 81; durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15,** 2924.

ist die Wahl der Elektroden von besonderer Wichtigkeit, da man nur solche Materialien anwenden darf, die nicht selbst ein Spectrum liefern, die also weder an und für sich flüchtig sind, noch auch durch die Lösung angegriffen werden. Das in der angewandten Flüssigkeit vorhandene Metall gibt ein gut zu photographirendes Spectrum, dessen Bild je nach der Concentration der Lösungen gewisse Verschiedenheiten zeigt, aus denen man auf die Menge der vorhandenen Substanz soll schliessen können. Bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf das Original.

Ueber eine Methode zur Untersuchung der Absorption des Lichtes durch gefärbte Lösungen hat O. Tumlirz*) vorläufige Mittheilungen gemacht. Die zu untersuchende Lösung wird in einem Hohlprisma. dessen brechende Kante nach unten gerichtet ist und horizontal läuft, vor den verticalen Spalt eines Spectralapparates gebracht. Um die Verticalablenkung des Lichtes, sowie den Einfluss des Lösungsmittels zu compensiren, bringt man zweckmässig ein zweites, mit der Kante nach oben gerichtetes, ebenfalls horizontales Hohlprisma mit dem ersten in Verbindung und füllt es nur mit dem Lösungsmittel. Es werden alsdann die verschiedenen Lichtstrahlen, je nach der Absorptionsfähigkeit des in Lösung befindlichen Körpers, bis zu verschiedenen Höhen durch das Prisma hindurchgehen. Im Spectralapparat erscheint daher das Spectrum unten durch eine horizontale Linie, oben dagegen durch eine charakteristische Curve begrenzt, welche mit einem Blick eine Vergleichung der Absorption der verschiedenen Lichtarten ermöglicht.

Spectroskope mit grosser Dispersion. Ein Spectroskop à vision directe mit sehr grosser Dispersion hat Ch. V. Zenger **) construirt. Der wesentliche Theil desselben ist in Fig. 43 abgebildet und besteht aus einem Dispersionsparallelepipedon, wie es der Verfasser bereits früher angegeben hat,***) und einem rechtwinkligen Crownglasprisma. Letzteres ist so gestellt, dass nachdem die Strahlen das Parallelepipedon passirt haben, diejenigen von mittlerer Brechbarkeit nahezu senkrecht auf die lange Kathedenfläche auftreffen. Der Gang der Strahlen, die von S aus kommen, ist durch die Linien S O m n r s, S O m_0 n_0 r_0 s_0 und S O m_1 n_1 r_1 s_1 angedeutet.

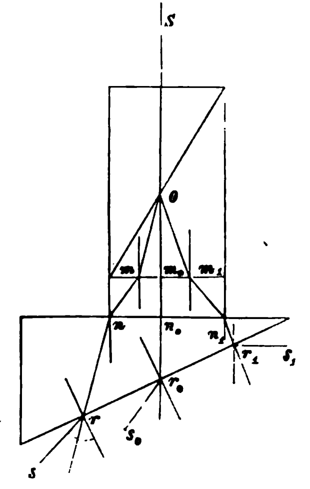
*) Anzeiger der K. Akademie der Wissenschaften in Wien 1882 p. 165.

) Comptes rendus **96, 1039.

***) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 242.

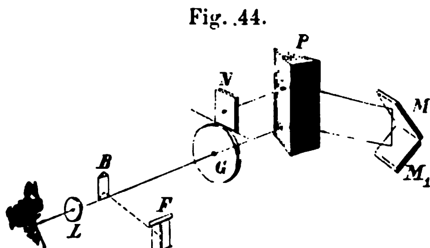
Für die den Fraunhofer'schen Linien A und H entsprechenden Strahlen ist die Dispersion so gross, dass sie beim Austritt aus der Hypothenusenfläche etwa einen Winkel von 150° einschliessen. Dabei ist der Verlust an Helligkeit nur sehr gering.

Fig. 43.



A. Cornu*) hat ebenfalls ein Spectroskop mit grosser Dispersion angegeben. Dasselbe enthält nur ein brechendes Prisma und ein Fernrohr. Fig. 44 gibt eine Skizze der Einrichtung und des Ganges der Lichtstrahlen. Es ist der Einfachheit halber nur der Weg eines (homogenen) Lichtstrahles angedeutet. Der Spalt F befindet sich seitlich von dem Fernrohr, am Ende einer rechtwinklig angesetzten Röhre. Durch das kleine totalreflectirende Prisma B wird das Licht in einer etwas von der Achse des Apparates abweichenden Richtung auf das Objectiv G geworfen, gelangt von da auf das Prisma P, wird dann durch den unter 45° gegen den Lichtstrahl geneigten Spiegel M_1 und den senkrecht zu diesem stehenden Spiegel M_2 wieder auf das Prisma aber an einer etwas höheren Stelle geworfen. Hierauf trifft es auf den Spiegel N und zwar nahezu senkrecht, es wird daher wieder fast in der nämlichen Richtung, aus der es kommt, zurückgeworfen, passirt ein drittes Mal das Prisma, trifft auf M_2 und M_1 geht zum vierten Mal durch P und gelangt nun durch Objectiv G und Ocular L in das Auge. Hat man nun nicht homogenes Licht, so wird bei jedem Durchgang durch P die Dispersion vergrössert. Bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf das Original.

Fig. 44.



Verbesserungen an Polarisationsapparaten. L. Laurent**) hat seinem Halbschattenpolarimeter***) eine Einrichtung gegeben, die es er-

*) Journ. de Phys. 1873 p. 53; durch Zeitschr. f. Instrumentenkunde **3**, 171.
) Comptes rendus **94, 442 und Zeitschrift für Instrumentenkunde **3**, 61.
***) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 190 und **20**, 255.

möglicht, denselben auch bei Anwendung weissen Lichtes zu benutzen, während bisher immer Natriumlicht erforderlich war. Er erreicht dies dadurch, dass er das weisse Licht einer beliebigen Lichtquelle durch eine dünne Platte von saurem chromsaurem Kali in den Apparat eintreten lässt, so dass er ein zwar nicht ganz homogenes, aber immerhin nur aus wenigen nahe zusammenliegenden Strahlen gebildetes Licht erhält. Für ein derartiges Licht kann man nun bei im übrigen gleicher Einrichtung des Halbschattenapparates, wie für monochromatisches Licht, in der Nullstellung gleiche Helligkeit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes erzielen; dagegen wird man, wenn ein optisch activer Körper, z. B. Zuckerlösung, eingeschaltet wird, nicht durch Nachdrehen des analysirenden Nicol'schen Prisma's wieder gleiche Helligkeit herstellen können, wie dies bei ganz homogenem Lichte der Fall ist. Wenn man aber einen Soleil'schen Compensator aus einer Quarzplatte und zwei Quarzkeilen anwendet und so die Lage des Analysators zu der Halbschattenplatte unverändert lässt, so gelingt es auch nach Einschaltung eines drehenden Körpers durch die Quarzcompensation wieder den Nullpunkt einzustellen. Laurent fügt also seinem früheren Instrument diesen Compensationskeil zu und erhält so ein Instrument, das sich beliebig für monochromatisches oder weisses Licht verwenden lässt.

F. Lippich*) hat ein neues Halbschattenpolarimeter construirt, bei dem er folgende Forderungen zu erfüllen sucht, welche er auf theoretischem Wege als diejenigen abgeleitet hat, die an einen möglichst vollkommen construirten Halbschattenapparat zu stellen sind:

1. Der Winkel zwischen den Polarisationsrichtungen der scharf an einander grenzenden Gesichtshälften muss jeden Werth zwischen 0^0 und etwa 3^0 annehmen können.

2. Der Apparat muss für beliebiges homogenes oder heterogenes Licht anwendbar sein.

3. Er muss den Gebrauch beliebig intensiver Lichtquellen gestatten.

Ich kann auf die Einzelheiten der Construction hier nicht näher eingehen und muss bezüglich derselben auf das Original verweisen.

R. Landolt**) hat eine Reihe von Verbesserungen für Polaristrobometer vorgeschlagen, die sich hauptsächlich auf den constructiven

*) Zeitschrift für Instrumentenkunde 2, 167.

**) Zeitschrift für Instrumentenkunde 3, 121.

Theil beziehen und die an einem specieller beschriebenen Apparate von Schmidt und Haensch zur Ausführung gebracht worden sind. Es ist bei demselben die sonst meist übliche Aufstellung auf einer von einem Dreifuss getragenen Säule in der Mitte des Apparates verlassen, und dafür eine Aufstellung auf vier Füssen, die auf einem Grundbrett aufstehen, gewählt. Diese Füsse stehen zu je zwei in Verbindung mit zwei gusseisernen verticalen Platten, von denen die eine den (Lippich'-schen) Polarisator, vor dem noch eine Convexlinse und ein Diaphragma angebracht ist, trägt. Die andere Platte trägt den Analysator und ein hinter demselben angebrachtes, kleines Fernrohr, sie ist ausserdem natürlich mit einem getheilten Kreis mit Nonien und Ableselupen versehen.

Zwischen diesen beiden Scheiben befinden sich zwei Lager für Polarisationsröhren, die zusammen verbunden sind und durch einen Hebel in horizontaler Richtung so verschoben werden können, dass bald die eine bald die andere zwischen Analysator und Polarisator zu liegen kommt. Es ermöglicht namentlich letztere Einrichtung sehr eine rasche Vertauschung des mit der Untersuchungsflüssigkeit gefüllten Rohres durch ein mit Wasser gefülltes, was den Vorzug hat, dass man auch bei Lichtquellen von nicht ganz constanter Helligkeit *) die Nullpunktseinstellung und die Beobachtungsablesung in sehr kurz auf einander folgenden Momenten ausführen kann, so dass während dieser Zeit eine merkliche Intensitätsänderung des Lichtes wohl kaum zu befürchten ist. Die ganze etwas stabilere Aufstellung hat Landolt dem Apparat deshalb gegeben, um ihn länger machen zu können,**) ohne dadurch eine weniger genaue Centrirung der an beiden Enden befindlichen optischen Theile befürchten zu müssen und ausserdem, um bei der Verwendung von Röhren, die mit einem Blechmantel umgeben sind, durch den Wasser von einer bestimmten Temperatur fliesst, eine grössere Standfestigkeit zu erzielen.

Einen Thermoregulator, der ein leichtes Einstellen auf die gewünschte Temperatur erlaubt, hat F. P. Dunnington***) angegeben. Fig. 45 (auf d. folg. Seite) veranschaulicht die Einrichtung desselben.

Das in dem auf bestimmter Temperatur zu erhaltenden Raum befindliche Luftgefäss A geht in das Thermometerrohr B über, welches

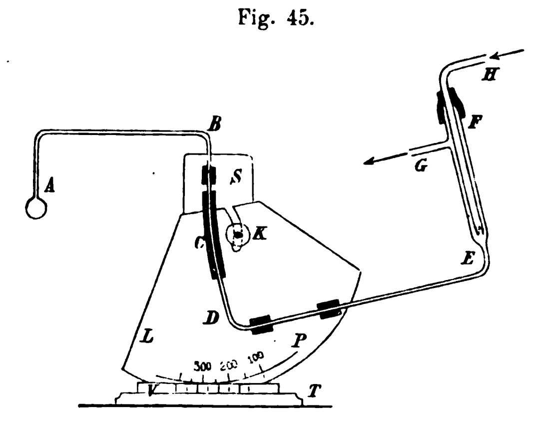
*) wie z. B. die jetzt üblichen Lampen zur Erzeugung von Natriumlicht.

**) Die Röhren können bis zu 45 *cm* lang sein.

***) American chemical journal **4**, 155.

mit einer Klammer an dem auf dem Fusse T stehenden Gestelle S befestigt ist. Vermittelst des dickwandigen Kautschukschlauches C ist nun B mit dem auf dem Brette L durch zwei Klammern befestigten Rohre D verbunden. Bei E erweitert sich dieses Rohr, in welches bei G noch ein seitliches Rohr eingefügt und bei F das Gaszuleitungsrohr H eingeschoben und mittelst eines Stückchens Gummischlauch luftdicht verbunden ist. Der Haupttheil des Rohres D ist mit Quecksilber gefüllt und dieses wird, wenn die Temperatur steigt und dadurch der Druck der in A eingeschlossenen Luft zunimmt, nach E getrieben und schliesst dann das untere Ende des Rohres H ab. Das die Heizflamme speisende Gas passirt nun den Apparat in der durch die Pfeile angedeuteten Weise, d. h. es dringt bei H ein und geht dann durch G nach der Lampe. Steigt das Quecksilber, so verschliesst es H, verhindert den Gaszutritt und bewirkt ein Sinken der Temperatur. Das untere Ende von H ist an einer Seite mit einem mindestens 5 *mm* langen Schlitz versehen um eine allmähliche Abschliessung des Gases zu veranlassen; weiter oben befindet sich eine feine Oeffnung, die ein völliges Auslöschen der Lampe verhindert.

Fig. 45.



Um nun den Apparat zur Erhaltung verschiedener Temperaturen benutzen zu können, ist das Brett L drehbar gemacht, etwa um einen bei C liegenden Punkt. Durch die Schraube K kann man es dann in jeder beliebigen Lage feststellen. Je höher man das untere Ende von H hierbei bringt, um so höher muss auch das Quecksilber getrieben werden, ehe es die Oeffnung desselben verschliessen kann. Es tritt dies deshalb erst bei höherer Temperatur ein. Die beiden Scalen V und P ermöglichen es den Apparat von vorn herein auf die beabsichtigte Temperatur einzustellen.

Ein Luftthermometer für praktischen Gebrauch hat H. Schneebeli*) angegeben. Es unterscheidet sich von den sonst üblichen haupt-

*) Arch. Gen. 8, 244; durch Beibl. z. d. Ann. der Phys. u. Chem. 7, 19.

sächlich dadurch, dass der Druck der in dem Thermometergefäss befindlichen Luft nicht mit einem Quecksilbermanometer, sondern mit einem Metallmanometer gemessen wird.

Auch A. Michelson*) hat ein Luftthermometer construirt. Dasselbe hat den Vorzug von dem äusseren Luftdruck ganz unabhängig zu sein. Es besteht aus zwei durch eine lange, verticale, 2 *mm* weite Glasröhre verbundenen Gefässen, von denen das untere Luft von etwa 100 *mm* Quecksilberdruck enthält, während das obere luftleer ist. Die Verbindungsröhre ist zum Theil durch eine 100 *mm* lange Quecksilbersäule gefüllt, so dass dadurch die beiden Gefässe von einander abgesperrt sind. Das Quecksilber wird durch die Druckdifferenz und die Oberflächenspannung in der Röhre erhalten und verschiebt sich bei Veränderungen des Luftdrucks. Aus der Vergrösserung des Luftvolumens kann man auf die Temperatur schliessen.

Fig. 46.



Ein Instrument zur Correction von Gasvolumen auf Normalzustand hat A. Vernon Harcourt**) angegeben. Dasselbe beruht auf dem nämlichen Princip, wie das in dieser Zeitschrift **22**, 238 besprochene Instrument von Barnes.

Einen Apparat zur Beobachtung und Messung der Sauerstoff-Ausscheidung grüner Gewächse hat Th. Weyl***) beschrieben. Derselbe ist in Fig. 46 abgebildet und besteht aus dem zur Aufnahme der Pflanzen bestimmten Kolben K, dem Gassammler S, in dem das Gas

*) American Journ. of Science [3.] **24**, 92. — Repertorium d. Physik **19**, 561.

) Proc. roy. soc. **34, 166; durch Beibl. zu den Annalen der Physik und Chemie **7**, 322.

***) Pflüger's Archiv f. d. gesammte Physiologie **30**, 374; vom Verfasser eingesandt.

gemessen wird, und der pneumatischen Wanne W, die das aus dem Gassammler ausfliessende Wasser aufnimmt. Ausserdem sind in der Figur noch die Vorrichtungen angegeben, welche zum Ueberführen des Gases in ein Eudiometer dienen, falls man das Gas zu analysiren wünscht. Die Art der Anwendung des Apparates ergibt sich ohne weiteres aus der Figur.

Ueber Wagen und Wägungen. M. Thiessen *) hat eine Abhandlung über die Theorie der Wage veröffentlicht, auf welche ich hier nur aufmerksam machen kann.

E. Brauer **) hat zwei neue Verbesserungen beschrieben, welche F. Sartorius an feinen Wagen angebracht hat. Die erste derselbe ist eine neue Art der Achsencorrection, die zweite ein Compensationsgehänge, dessen Zweck es ist, den Druck der auf die Endschneide wirkenden Belastung immer auf einen und denselben Punkt des Schneidenrückens zu concentriren. Auch bezüglich dieser Vorrichtungen muss ich auf das Original verweisen.

Cuno Rumann ***) hat, um eine Verwendung auch grösserer Reitergewichte zu ermöglichen, ohne dass deren Masse in einer anderen Ebene zur Wirkung kommt, als wenn sie auf die Wagschale aufgelegt worden wären, den einen Wagebalkenarm so geformt, dass sein Rücken nur wenig über der durch die drei Schneiden gehenden Ebene liegt. In den Rücken hat er dann bis auf diese Ebene heruntergehende Einschnitte gemacht, um die Reitergewichte aufzusetzen.

Die Reitergewichte haben mit Ausnahme des kleinsten einen gespaltenen Kopf, so dass, wenn auf dieselbe Stelle mehrere aufzusetzen sind, das kleinere in diesen Spalt des grösseren eingesteckt werden kann.

Da bei der eben angedeuteten Einrichtung des Wagebalkens die Masse des einen Armes fast ganz unter die Mittelschneide fällt, hat Rumann die Masse des andern Armes fast ganz über die Schneide gelegt. Er erreicht dies dadurch, dass er den beiden Wagebalkenarmen die Form rechtwinkliger Dreiecke gibt und bei dem einen die Hypothenuse nach oben, bei dem anderen nach unten legt, während je die grossen und die kleinen Katheten beider Dreiecke in eine Richtung fallen.

*) Zeitschrift für Instrumentenkunde **2**, 358 und **3**, 81.

) Zeitschrift für Instrumentenkunde **2, 385; vom Verfasser eingesandt.

***) Patentschrift zum D. R. P. Nr. 5134; vom Verfasser eingesandt.

Eine andere von Rumann vorgeschlagene Einrichtung ist die sogenannte selbstrechnende Messvorrichtung, deren Zweck es ist, bei Wägungen nach der Schwingungsmethode *) den Nullpunkt, um welchen die Schwingung erfolgt, nicht ausrechnen zu müssen, sondern direct ablesen zu können. Sie besteht in zwei concentrischen Scalen, über denen die Zunge spielt, und von denen die eine wie gewöhnlich fest ist, während die andere sich auf dem Kreisumfang, dessen Mittelpunkt die Mittelschneide ist, verschieben lässt. Schwingt die Wage nicht um den Nullstrich, sondern einen anderen Theilstrich der feststehenden Scala nach beiden Seiten gleich weit aus, so kann man die bewegliche Scala so verschieben, dass ihr Nullpunkt mit dem Nullpunkt der Schwingungen zusammenfällt. Liest man nun die Verschiebung der beweglichen gegen die feste Scala ab **), so erfährt man dadurch, ohne dass man die einzelnen Schwingungen aufschreibt, den Schwingungspunkt auf der festen Scala und kann dann, wenn die Empfindlichkeit der Wage constant oder für die betreffende Belastung bekannt ist, daraus die Grösse des Gewichtes finden, welches man zu der auf der Gewichtsschale befindlichen Belastung zuzählen oder von derselben abziehen muss.

Um specifische Gewichtsbestimmungen auszuführen, empfiehlt Rumann statt der meist angewandten Senkkörper mit innerlichem Thermometer, ganz massive Glaskörper anzuwenden, deren Volumen durch Abschleifen genau auf 1, 2, 5 oder 10 *cc* justirt ist. Man kann dann die Wage mit der oben beschriebenen Reitervorrichtung direct benutzen, um den Senkkörper anzuhängen. Bei anderen Wagen bedient man sich der sogenannten hydrostatischen Schale, um die Zusatzgewichte aufzulegen, wenn der Senkkörper in die Flüssigkeit taucht.

Man hat in beiden Fällen dann aus der Anzahl der aufgelegten Gramme, Decigramme etc., höchstens nach einer Division durch 2 oder 5, direct das specifische Gewicht, ohne noch einer besonderen Bestimmung des Gewichtsverlustes in Wasser und einer Rechnung zu bedürfen. Die Bestimmung ist also eben so einfach wie bei der Mohr-Westphal'schen Wage. Auch für diese empfiehlt Rumann seinen Senkkörper und in Folge dessen genau in das Grammsystem passende Reiter, da deren Controle und eventueller Ersatz jedenfalls einfacher ist als

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 64 Anmerkung.

**) Zur Erreichung grösserer Genauigkeit ist auf der beweglichen Scala ein Nonius angebracht.

bei den jetzt gebräuchlichen Senkkörpern, die veranlassen, dass die Reiter immer nur für ein bestimmtes Instrument passen.

Um die Temperatur der zu prüfenden Flüssigkeit während der Wägung zu messen, benutzt Rumann Eintauchgefässe mit eingeschmolzenem Thermometer.

Eine kleine Veränderung am Pyknometer hat Eilhard Wiedemann*) angegeben. Sie hat den Zweck bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes fester, pulverförmiger Körper das Austreiben der adhärirenden Luft nicht wie bisher durch Auskochen, sondern durch vollständiges Evacuiren zu bewirken und besteht im wesentlichen in einer Vorrichtung um das Pyknometer vermittelst eines Glasschliffes mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung zu setzen. Hinsichtlich der Einzelheiten verweise ich auf das mit einer Abbildung versehene Original.

Auch Georg W. A. Kahlbaum**) hat einige kleine Aenderungen an Pyknometern in Vorschlag gebracht, die theils denselben Zweck haben, wie die von Wiedemann vorgeschlagene Vorrichtung, theils auf bessere Weise, als dies bisher geschehen, die Verdunstung der Flüssigkeit verhindern sollen. Ich muss mich auch bei diesen Vorschlägen mit einem Hinweis auf das Original begnügen.

Ueber die Anfertigung und Correction der Büretten hat Wilh. Ostwald***) Mittheilungen gemacht. Er weist darauf hin, dass die Eintheilung der Büretten in den meisten Fällen eine ungenaue ist, so dass man bei der Maassanalyse in Gefahr ist Fehler in der Messung zu begehen, die viel grösser sind, als die durch die chemische Reaction bedingten Ungenauigkeiten. Er räth daher jede Bürette mit einer Correctionstabelle zu versehen. Um dieselbe möglichst bequem für den Gebrauch einzurichten, soll man sie auf einen neben der Bürette aufzuhängenden, schmalen Cartonstreifen aufschreiben und zwar so, dass die betreffende Correctionsgrösse sich immer direct neben der Stelle der Bürette befindet, auf die sie sich bezieht. Man schreibt dann gar nicht die an der Büretteneintheilung abgelesene Zahl auf, sondern die, welche man durch Addiren oder Subtrahiren der danebenstehenden Correction erhält.

---

*) Annalen der Physik und Chemie [N. F.] **17**, 983.

) Annalen der Physik und Chemie [N. F.] **19, 378.

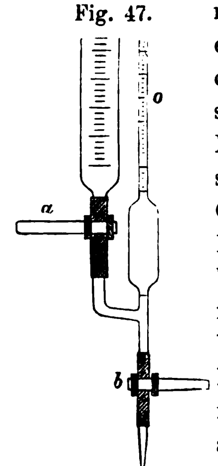
***) Journal für praktische Chemie [N. F.] **25**, 452.

Zur Aufstellung der Correctionstabelle verfährt man, wenn es sich nur um eine oder wenige Büretten handelt, in der Weise, dass man die Bürette mit Wasser von Normaltemperatur füllt, und dasselbe successive in Portionen von 2—5 *cc* in ein tarirtes Kölbchen auslaufen lässt. Durch Wägung dieser Wassermengen erfährt man den wahren Inhalt der Bürette zwischen den abgelesenen Theilstrichen. Die Differenz der abgelesenen und (vom Nullstrich an) gefundenen Wassermenge ist die Correctur für die betreffende Stelle. Die Wägungen brauchen nur auf Milligramme genau zu sein, erfordern demnach nicht allzuviel Zeit.

Hat man häufig derartige Correctionstabellen aufzustellen, so empfiehlt sich statt des Wägens ein Messen der zwischen zwei Theilstrichen wirklich vorhandenen Wassermenge.

Ostwald bedient sich dazu des in Fig. 47 abgebildeten Apparates. An eine mit zwei Marken versehene und zwischen diesen 2 *cc* resp. 5 *cc* fassende Pipette wird, wie aus der Figur ersichtlich, ein seitliches Rohr angeschmolzen; welches durch einen mit Quetschhahn a abschliessbaren Kautschukschlauch an das Ende der Bürette angefügt wird. Das untere Ende der Pipette wird mit einem Kautschukschlauch mit Quetschhahn b und Ausflussspitze versehen. Oberhalb und unterhalb der oberen Marke (0) der Pipette wird eine genaue Theilung in $^{1}/_{100}$ *cc* angebracht, die noch $^{1}/_{1000}$ *cc* zu schätzen gestattet. Man füllt nun beim Gebrauch die Bürette und Pipette mit Wasser und sorgt dafür, dass in dem Verbindungsrohr keine Luftblase bleibt. Hierauf stellt man das Niveau in der Bürette auf den Nullstrich und in der Pipette auf die untere Marke ein, lässt dann durch Oeffnen von a das Wasser aus der Bürette bis zum Theilstrich 2 (resp. 5) auslaufen und liest in der Pipette das wahre Volumen ab. Dann lässt man diese wieder bis zur unteren Marke auslaufen und misst nun in gleicher Weise das Volum zwischen den Theilstrichen 2 und 4 u. s. w. Auch hier ist die Differenz des wirklich vorhandenen und des in der Bürette abgelesenen Volumens die Correction.

Fig. 47.



Es ist nun noch nothwendig, ehe man die Pipette benutzt, sich davon zu überzeugen, ob der zwischen den beiden Marken derselben befindliche Raum wirklich genau 2 *cc* resp. 5 *cc* beträgt, eventuell wieviel er davon abweicht. Diese Differenz muss natürlich bei den Messungen

mit der Pipette berücksichtigt werden. Man controlirt den Inhalt der Pipette am einfachsten dadurch, dass man dieselbe 15—20 mal mit Wasser füllt und dies dann in einem tarirten Kölbchen sammelt und wägt.

Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass man, sobald man doch einmal eine Correctionstabelle entwirft, auch die Bürette einfach in gleiche Theile eintheilen kann, ohne mit sehr grosser Sorgfalt eine ganz cylindrische Röhre auszusuchen.

Eine solche selbst dargestellte Bürette kann man mit einer viel feineren Theilung versehen, als die auf den käuflichen Büretten angebrachten meist sind, und kann dadurch den Grad der Genauigkeit des Ablesens erheblich steigern. Zur Selbstanfertigung von Büretten schreibt Ostwald vor folgendermaassen zu verfahren:

Eine geeignete Glasröhre wird am Ende in zweckentsprechender Weise ausgezogen, mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen und nach sorgfältiger Reinigung mit Wasser gefüllt. An die Stelle des künftigen Nullstriches klebt man ein Streifchen Papier und stellt das Wasser auf den oberen Rand desselben ein. Darauf lässt man das Wasser in ein enghalsiges Messkölbchen von 25 *cc* bis zur Marke einfliessen, wartet einige Minuten und markirt den jetzigen Wasserstand durch ein zweites Papierstreifchen.

Um die durch die beiden Marken gegebene Entfernung in 250 Theile zu theilen, benutzt der Verfasser eine Spiegelglasplatte, in welche 251 parallele Striche von mindestens 20 *cm* Länge und 1 *mm* Entfernung mit Flusssäure geätzt sind. Die zu theilende Länge wird in den Zirkel genommen, eine Spitze in den ersten Strich gesetzt und die andere so bewegt, dass sie den letzten trifft. Legt man an beide Spitzen ein Lineal, so sind die Punkte, in denen die Striche das Lineal schneiden, die gesuchten Theilpunkte der Bürette.

Man fixirt jetzt das Lineal durch einige Schrauben, legt die mit Wachs überzogene Bürette in die Verlängerung des Lineals und überträgt die Theilung mit einem Stangenzirkel in bekannter Art auf dieselbe. Die Feinheit der Striche hängt hierbei natürlich ganz von der Schärfe der Radirnadel ab. Der Verfasser hält diese Art eine Grösse in eine bestimmte Anzahl gleicher Theile zu theilen, für besser, als die von Bunsen*) angegebene Weise mit Hülfe eines Systems convergenter Linien.

---

*) Gasometrische Methode S. 31.

Zur Aetzung der in das Wachs gravirten Theilung bestreicht Ostwald die Bürette 3- oder 4 mal mit einem an einem Draht befestigten, in Flusssäure getauchten Wattebäuschchen und wäscht nach 1—2 Minuten dauernder Einwirkung die Säure weg.

Eine Pipette zum Gebrauch bei giftigen und ätzenden Flüssigkeiten und zur Trennung verschiedener Flüssigkeitsschichten von einander empfiehlt A. Meyer*). Sie besteht aus der eigentlichen Pipette, die in der Form mit den gewöhnlichen Messpipetten übereinstimmt, und einem über das obere, engere Rohr gestülpten, weiteren Glasrohre, welches unten durch ein über die beiden Röhren gezogenes Stückchen Kautschukschlauch luftdicht mit der eigentlichen Pipette verbunden ist. Schliesst man die obere Oeffnung dieses äusseren Rohres mit dem Finger und zieht es in die Höhe, während man die in eine Flüssigkeit eingetauchte Pipette festhält, so entsteht ein luftverdünnter Raum und in Folge dessen wird die Flüssigkeit in die Pipette hineingesaugt.

Lässt man nun den Finger von der oberen Oeffnung los, so entleert sich die Pipette. Die besprochene Einrichtung hat vor anderen ähnlichen, z. B. der von Mann**) den Vorzug, dass man bei geeigneten Dimensionen die Flüssigkeit wie bei jeder Messpipette bis in das obere enge Rohr***) aufsaugen und auf eine dort befindliche Marke einstellen kann.

Die Anstellung von Versuchen in zugeschmolzenen Röhren im Kleinen empfiehlt E. Drechsel†) in solchen Fällen, in denen man noch nicht weiss, in welcher Art die auszuführende Reaction verläuft.

Er benutzt dazu Glasröhren von 3—4 *mm* lichter Weite und etwa 1 *mm* Wandstärke, beschickt sie mit der Substanz und zieht sie dann am einen Ende capillar aus. Dabei soll das nicht ausgezogene Stück nicht länger als 5—6 *cm* sein, die Capillare soll etwa 10—15 *cm* lang sein. Zum Erhitzen setzt man dann das fertige Rohr in ein langes, weites Reagensgläschen mit Hülfe eines mit einer Längsrinne versehenen Korkstopfens so ein, dass es mit seinem unteren Ende 1—1,5 *cm* vom Boden des Reagensglases entfernt ist. In dieses bringt man eine je nach der zu erreichenden Temperatur höher oder niedriger

*) Archiv der Pharmacie [3. R.] **20**, 524.

) Vergl. diese Zeitschrift **21, 249.

***) Welches bei den anderen derartigen Pipetten fehlt.

†) Journ. f. praktische Chemie [N. F.] **27**, 422.

siedende Flüssigkeit und erhitzt das Proberöhrchen in einem Abzuge, dessen Scheiben man heruntergelassen hat.

Man kann auf diese Weise den Verlauf der Reaction sehr gut beobachten, ohne sich irgendwie der Gefahr einer Explosion auszusetzen.

Zur Herstellung von Asbestfiltern, bei welchen eine dünne Asbestschicht auf einer siebförmigen Platinscheibe liegt*), empfiehlt P. Casamajor**) den Asbest in folgender Weise zu behandeln:

Man reibt den Asbest ziemlich kräftig auf einem weitmaschigen Messingsiebe (etwa 4 Maschen auf ein Centimeter), das man dazu am besten mit dem Boden nach oben auf einen Tisch stellt. Auf diese Weise wird der Asbest in einzelne Fasern zertheilt und von gröberen Verunreinigungen befreit.

Die Fasern bringt man nun auf ein feineres Sieb (etwa 10—12 Maschen auf 1 Centimeter), lässt einen Wasserstrahl einfliessen und rührt um. Hierdurch wird aller Staub und die zu feinen Theilchen weggeführt. Wenn das Wasser ganz klar abläuft, nimmt man den Asbest heraus und kocht ihn etwa $^1/_2$ Stunde mit Salzsäure (1 Theil rauchende Salzsäure auf 4 Theile Wasser). Man wäscht ihn nun mit Wasser vollständig aus, trocknet durch Erhitzen in einer Schale und hebt zum Gebrauche auf.

Asbestpappeschalen empfiehlt J. Bering***) als Ersatz der Sandbäder zur Unterlage beim Erhitzen von Schalen. Wie leicht ersichtlich, eignen sie sich zu diesem Zwecke besser als flache Scheiben aus Asbestpappe,†) deren Verwendung beim Erhitzen von Bechergläsern vorzuziehen ist.

Bering stellt die Schalen aus flacher Asbestpappe her, indem er ein Stück derselben von geeigneter Grösse kurze Zeit (nicht über 3 Minuten) in Wasser legt, dann, nachdem das Wasser abgetropft oder eingesogen ist, auf beiden Seiten mit Talk gut einreibt, nun auf eine ebenfalls mit Talk oder mit etwas Oel eingeriebene Porzellanschale legt und durch Andrücken und Verreiben der entstehenden Falten über derselben concav formt. Will man der Asbestpappeschale eine noch etwas tiefere Form geben, so drückt man sie nun mit ihrer Aussenseite an die Innenseite der Porzellanschale an.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **14**, 312; **19**, 333 und **20**, 552.

) Chem. News **47, 17.

***) Repertorium d. analytischen Chemie **2**, 297.

†) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 552.

Es ist darauf zu achten, dass man Luftblasen, die sich nach dem Einlegen im Wasser gebildet haben, vor dem Andrücken an die Porzellanschale möglichst vertheilt.

Die fertig geformte Schale wird nun entweder an der Luft oder besser und rascher in einem allmählich anzuheizenden Luftbade getrocknet. Die Schalen werden klingend hart, halten sehr starke Hitze aus und sollen sich überhaupt in jeder Hinsicht bewähren.

Zum Entfernen kleiner Reste von Niederschlägen aus Glasgefässen, an deren Wandungen sie fest haften, benutzt Alexander Müller*) an Stelle der Federn oder der mit einem Stückchen Kautschukschlauch überzogenen Glasstäbe kleine, zungenförmig geschnittene Stückchen von vulkanisirtem Kautschuk, in deren hinteres Ende er einen hinreichend steifen Metalldraht einbohrt. Das Instrument hat namentlich den Vorzug, dass man durch geeignete Biegung des Drahtes auch solche Theile der Gefässwandung zu erreichen vermag, an welche man mit einer Feder oder einem Glasstab nicht gelangen kann.

Bei der Aufbewahrung von Sauerstoffgas in Zinkgasometern empfiehlt Julius Löwe**) als Absperrflüssigkeit statt reinen Wassers Kalkwasser zu verwenden. Man hat dabei den Vortheil, dass Kohlensäure oder auch andere Säuren, die aus der Luft des Laboratoriums in das Absperrwasser gelangen, sofort neutralisirt werden und vermeidet so jede Verunreinigung des Sauerstoffs durch Kohlensäure oder Wasserstoff, der sich aus dem Zink des Gasometers mit dem sauren Wasser entwickeln könnte***).

Der Verfasser hängt in das Wasser des Gasometers einen Leinwandbeutel mit gelöschtem Kalk, den er von Zeit zu Zeit erneuert und erhält auf diese Weise das Kalkwasser stets gesättigt. Die Vorzüge dieser Aufbewahrung machen sich namentlich geltend, wenn man den Sauerstoff bei Elementaranalysen benutzt.

---

*) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **27**, 339.

) Ann. d. Phys. und Chemie [N. F.] **18, 176.

***) L. Pfaundler hat vor kurzem beobachtet, dass längere Zeit in einem Zinkgasometer aufbewahrter Sauerstoff in Berührung mit einem brennenden Körper explodirte und vermuthet, dass der Grund hierfür in einer Beimengung von auf obige Weise entstandenem Wasserstoff zu suchen sei. (Ann. d. Phys. und Chem. [N. F.] **17**, 176).

Zur Aufbewahrung von Fluormetallen und Flusssäure bringt E. Militz*) Glasflaschen in Vorschlag, die innen mit Guttapercha überzogen sind. Zur Herstellung dieses Ueberzuges bedient man sich einer syrupdicken Auflösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff. Man giesst etwas davon in die betreffende Flasche, sorgt dass die Flüssigkeit mit allen Theilen der Wandung in Berührung kommt und lässt dann den Ueberschuss der Lösung aus der umgekehrten Flasche ausfliessen und abtropfen. Aus derjenigen Menge der Guttaperchalösung, welche in dem Glase haften bleibt, bildet sich durch Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs der gewünschte dünne Ueberzug. Zum Verschliessen der Flaschen bedient man sich der Kautschukstopfen.

Zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure empfiehlt Rother**), Brom bei Gegenwart von Wasser auf Schwefel einwirken zu lassen. Die Reaction geht in folgender Weise vor sich:

$$3\,Br + S + 4\,HO = 3\,BrH + HO, SO_3.$$

Um die Bromwasserstoffsäure von der gleichzeitig gebildeten Schwefelsäure zu trennen, setzt man eine zur Neutralisation der letzteren genügende Menge Magnesia zu und destillirt.

Zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff, speciell für Laboratorien, in denen nur hier und da ein Schwefelwasserstoffstrom gebraucht wird, hat José R. de Luanco***) einen Apparat construirt. Er hat dabei sein Augenmerk hauptsächlich darauf gerichtet, das Schwefeleisen nach dem Gebrauch vor der Berührung mit Luft zu schützen, weil es sich sonst, selbst wenn man die Säure wegwäscht, doch bald mit einer Schicht von Oxychlorid oder basischem Salz bedeckt, die es bei erneutem Zusammentreffen mit der Säure zunächst vor derselben schützt, so dass es immer einige Zeit dauert ehe man einen ordentlichen Gasstrom erhält. Die üblichen constanten Apparate, bei denen die Flüssigkeit durch den Druck des Gases in die Höhe gehoben wird, schienen dem Verfasser auch verschiedene Missstände zu haben und er stellte deshalb den in Fig. 48 veranschaulichten Apparat zusammen. Der Cylinder A wird von dem unteren Raume O durch eine lose hineingelegte Glaskugel b soweit abgeschlossen, dass feste Theile nicht wohl nach O gelangen können, dann wird bis d eine Schicht linsengrosser Glasstückchen

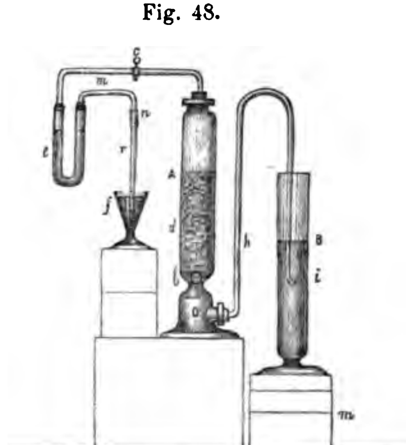
*) Chem. Zeitung **6**, 977.

) Zeitschrift des allgemeinen österr. Apotheker-Vereins **20, 367.

***) Crón. cient. **5**, 273. Vom Verfasser eingesandt.

und darauf bis A das Schwefeleisen in haselnussgrossen Stückchen gebracht. Der Cylinder ist oben durch einen Stopfen geschlossen, der das Ableitungsrohr mit Hahn c trägt. Die Tubulatur von O ist mit einem mit Paraffin getränkten Stopfen geschlossen, durch den der Heber h hindurchgeht, jedoch so, dass er gar nicht mehr in O hineinragt. Das etwas nach oben gebogene kürzere Ende des Hebers mündet in B unter der Säure. Um den Apparat in Gang zu setzen, stellt man B so hoch, dass sein Flüssigkeitsspiegel höher als d steht, saugt nun an n und setzt so den Heber in Gang. Will man den Apparat ausser Gang setzen, so schliesst man den Hahn c, doch muss man durch mehrmaliges kurzes Oeffnen und Schliessen desselben dafür sorgen, dass der Heber sich nicht entleert, da man sonst beim Wiedergebrauch des Apparates genöthigt wäre an n zu saugen *). Der Cylinder B wird jetzt so tief gestellt, dass sich das Säureniveau unter d befindet. Will man O ganz von Eisenlösung entleeren und das Schwefeleisen waschen, so bringt man an Stelle von B einen Cylinder mit Wasser, lässt dies durch den Heber einfliessen und entfernt es dann wieder indem man bei n bläst. Ehe man den Apparat aber jetzt stehen lässt, muss man ihn wieder mit dem Säurecylinder verbinden, etwas entwickeln lassen und wieder in den Ruhezustand bringen.

Fig. 48.



Der Verfasser ist mit seinem Apparate, der natürlich auch zur Entwickelung anderer Gase benutzt werden kann, sehr zufrieden.

J. Taylor**) gründete eine Methode zur Darstellung von Schwefelwasserstoff auf das schon mehrfach vorgeschlagene Princip, eine organische

*) Lässt man den kürzeren Schenkel des Hebers h durch einen doppelt durchbohrten Stopfen gehen, der auf den Cylinder B passt und in seiner zweiten Bohrung ein Blaserohr trägt, so kann man diesen Uebelstand vermeiden. Schiebt man den Stopfen auf dem Rohr h ziemlich weit oben hin, so hindert derselbe ein rasches Höher- oder Tieferstellen des Cylinders B nicht. W. F.

) Chem. News **47, 145.

Substanz mit Schwefel zusammen zu erhitzen.*) Während man aber früher stets feste oder auch flüssige organische Verbindungen anwandte, benutzt Taylor Leuchtgas.

Der Verfasser verfährt folgendermaassen: Eine tubulirte Retorte mit etwas aufwärts gerichtetem Halse wird mit etwa $^1/_2$ Kilo Schwefel beschickt und sodann bis nahe zum Siedepunkt des Schwefels erhitzt. In den Tubulus der Retorte ist mit Hülfe eines Korks ein Glasrohr eingesetzt, dessen eines Ende mit der Gasleitung in Verbindung gesetzt werden kann. Sein anderes Ende ist etwas nach unten gebogen, so dass es in den geschmolzenen Schwefel eintaucht. Damit jedoch das Leuchtgas sich möglichst fein vertheilt, ist das Rohr an seinem unteren Ende zugeschmolzen und dann mit einer Anzahl feiner Oeffnungen versehen. Man erhält auf diese Weise einen Schwefelwasserstoffstrom, der durch etwas Wasser gewaschen wird und dann direct verwandt werden kann. Taylor saugt das Gas mittelst eines Aspirators aus dem Entwicklungsgefäss durch die zu behandelnde Flüssigkeit hindurch und vermeidet so gleichzeitig die Belästigung durch den unangenehmen Geruch.

Zur Prüfung der concentrirten Schwefelsäure auf Arsen empfiehlt H. Hager**) in ein sehr reines Reagensglas 3—4 *cc* der Schwefelsäure und etwas Zinnchlorür (etwa so viel wie eine halbe Bohne) zu bringen, gut durchzuschütteln, bis zum Sieden zu erhitzen und eine Minute im Kochen zu erhalten, oder statt dessen 2—3 Minuten lang auf etwa 300° zu erhitzen. Ist die Säure arsenfrei, so bleibt sie farblos; enthält sie Arsen, so färbt sie sich gelblich bis braun. Es ist Bedingung, dass Salpetersäure, salpetrige Säure oder schweflige Säure nicht zugegen sind, eventuell können sie zuvor durch Erhitzen entfernt werden. Ebenso dürfen natürlich keine Stoffe, die eine Bräunung bewirken könnten, z. B. organische Substanzen, mit der Schwefelsäure in Berührung gebracht werden.

Zur Reinigung des Schwefelkohlenstoffs haben L. H. Friedburg***) und Eugen Obach†) neuerdings Vorschläge gemacht. Friedburg empfiehlt eine Behandlung mit rauchender Salpetersäure, welche jedenfalls die gewöhnlichen Verunreinigungen zerstört; doch

*) Vergl. diese Zeitschrift **11**, 307; **20**, 267; **22**, 77.

) Pharm. Centralhalle [N. F.] **3, 534.

***) Chem. News **47**, 52.

†) Journal für praktische Chemie [N. F.] **26**, 281.

fürchtet Obach, dass die aus der Salpetersäure entstandenen Körper, Stickoxyd, salpetrige Säure etc., in dem Schwefelkohlenstoff gelöst bleiben und so eine neue Verunreinigung bewirken. Obach hat ausführliche Studien über das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu Reinigungsmitteln, speciell zu dem von E. Allary *) zur Reinigung vorgeschlagenen übermangansauren Kali gemacht. Die Resultate derselben fasst er in folgende Sätze zusammen:

1. Weder festes Kaliumpermanganat, noch dessen neutrale, oder angesäuerte wässrige Lösungen wirken direct auf reinen Schwefelkohlenstoff ein, ebensowenig auf die in käuflichem Material vorhandenen übelriechenden, senfölartigen Körper oder den freien Schwefel. Nur der etwa vorhandene Schwefelwasserstoff wird hierbei zerstört, wobei häufig freier Schwefel dafür in Lösung geht.

2. Die durch reinen Schwefelkohlenstoff bewirkte langsame Reduction der Permanganatlösung erfolgt secundär durch den Schwefelwasserstoff, welcher namentlich bei Einwirkung des Lichtes durch Umsetzung mit dem Lösungswasser gebildet wird.

3. Bei unreinem Schwefelkohlenstoff nimmt durch wiederholte und länger dauernde Behandlung mit Kaliumpermanganat die Menge des beim Verdampfen hinterbleibenden Rückstandes in den meisten Fällen zu.

4. Unter einer Reihe von Substanzen, welche als Reinigungsmittel versucht wurden, ergab pulverförmiges Quecksilbersulfat in Bezug auf die Entfernung der senfölartigen Körper die besten Resultate.

5. Zur gründlichen Reinigung ist, nach vorausgegangener Trennung des Schwefelkohlenstoffs von Wasser und Schmutz, folgender Weg zu empfehlen: Destillation über gebranntem Kalk, Ausschütteln mit gepulvertem Kaliumpermanganat, dann mit metallischem Quecksilber und zuletzt mit Quecksilbersulfat; schliesslich Rectification über Chlorcalcium direct in die Aufbewahrungsflasche, welche vor Licht zu schützen ist.

6. Die Metalle Silber, Quecksilber und Kupfer wirken auf schwefelwasserstoffhaltigen, sonst aber reinen Schwefelkohlenstoff bei Luftzutritt nach verhältnissmässig kurzer Zeit ein unter Bildung der betreffenden Schwefelmetalle. Bei Luftabschluss hingegen wird Silber gar nicht, Quecksilber kaum merkbar, jedoch Kupfer immer noch deutlich gefärbt.

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 255.

7. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff sollte die Prüfung des Schwefelkohlenstoffs auf freien Schwefel, wenn dieser nur in geringer Menge zugegen ist, stets in ganz gefüllter Probeflasche, d. h. bei Luftabschluss vorgenommen werden.

8. Alkalische Bleilösungen zersetzen den Schwefelkohlenstoffdampf nach kürzerer oder längerer Zeit, ebenso manche der senfölartigen Körper, unter Bildung von Schwefelblei, und können deshalb im vorliegenden Falle nicht zur Reaction auf freien Schwefelwasserstoff dienen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Zur elektrolytischen Abscheidung des Quecksilbers, Zinns und Kobalts empfiehlt W. Gibbs*) die Metallsalzlösung in ein Becherglas zu bringen, auf dessen Boden sich eine Schicht reinen Quecksilbers befindet, welche gleichzeitig als negative Elektrode dient. Kennt man das Gewicht des Becherglases sammt Quecksilber, so gibt, nach geschehener Ausfällung und Entfernung der Flüssigkeit, die Gewichtszunahme die Menge des zu bestimmenden Metalls an.

Der Verfasser glaubt, dass die Methode auch auf andere als die genannten Metalle anwendbar sei, jedoch nicht auf Arsen und Antimon.

Zur Analyse der Silicate schlägt W. Knop**) vor folgendermaassen zu verfahren:

Man schmilzt 2 *g* des fein geriebenen Minerals mit 10 *g* kohlensaurem Natron zusammen. Nach vollständigem Erkalten des Tiegels bringt man die Schmelze, welche stets ringsum vom Tiegel abspringt, in eine Schale von mindestens 20 *cm* Durchmesser und übergiesst sie mit 200 *cc* Wasser. Die in dem Tiegel verbliebenen Reste der Schmelze löst man in heissem Wasser und bringt die Lösung gleichfalls in die Schale. Man lässt nun die Schale volle 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Schmelze quillt dann von selbst auf, und befördert man das Auflösen der Schmelze dadurch, dass man alle 6—8

*) Chem. News **42**, 291.

) Chem. Centralblatt [3. F.] **13, 637. — Ber. d. math.-phys. Classe der Königl. Sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften 1882, p. 33; vom Verfasser eingesandt.

Stunden umrührt und so den harten Kern der Schmelze der Einwirkung des Wassers stets von Neuem zugänglich macht. Nachdem die Schmelze vollkommen aufgeweicht ist, gibt man eine zur vollständigen Zersetzung derselben genügende Menge Salmiaklösung*) hinzu und dunstet bei einer Temperatur von 80—90° C. zur Trockne.**)

Hierauf übergiesst man den Inhalt der Schale mit destillirtem Wasser, erhitzt eine Viertelstunde zum gelinden Sieden und führt so Manganchlorür, phosphorsaures Manganoxydul, Kalk und Magnesia in Lösung über. Man filtrirt dieselbe ab und behält auf dem Filter ein Gemenge von freier, in Wasser und Säuren unlöslich gewordener Kieselsäure und den unzersetzt gebliebenen Silicaten der Sesquioxyde.

Aus dem Filtrate scheidet man zuerst das Manganoxydul und phosphorsaure Manganoxydul ab. Ist letzteres vorhanden, so geht die Lösung nur so lange klar durch das Filter, als sie concentrirt abfliesst. Später, wenn dieselbe durch Waschwasser verdünnt wird, scheidet sich das phosphorsaure Manganoxydul im Filtrate als eine milchig weisse Trübung aus und macht hierdurch die Gegenwart von Spuren Phosphorsäure im Minerale kenntlich. Man wäscht, unbekümmert um diese Trübung, den Rückstand auf dem Filter vollständig aus, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Chlorreaction mehr zeigt, und dunstet das Filtrat bis auf 150 *cc* in einer geräumigen Schale wieder ein.

Man fällt nun das Mangan, indem man Chlorwasser zu der mit Ammoniak etwas alkalisch gemachten Lösung setzt; nach 4—6stündigem Stehen in einem Wasserbade von 50—60° C. scheidet sich alles Mangan in Gestalt eines flockigen Niederschlags von Manganhyperoxydhydrat und phosphorsaurem Manganoxyd ab, wenn man Sorge dafür trägt, die Flüssigkeit durch zeitweiligen Zusatz von Ammoniak stets alkalisch zu halten.***) Den Niederschlag sammelt man auf einem

---

*) Das erforderliche Quantum findet man, indem man 10 *g* kohlensaures Natron in Wasser löst, mit Lackmus färbt und nun concentrirte Salzsäure hinzusetzt, bis die Lösung sich röthet. Man wird hierzu in der Regel an 30 *cc* Salzsäure gebrauchen. Man misst hierauf die doppelte Menge, also 60 *cc* Salzsäure, ab, sättigt dieselben vollständig mit Ammoniak — ein geringer Ueberschuss des letzteren schadet nicht — und mischt die so erhaltene Lösung zu dem Inhalt der Schale.

) W. Knop hat bereits früher (diese Zeitschrift **13, 95) in seiner Methode zur chemischen Analyse der Ackererden die Zersetzung der Schmelze und Abscheidung der Kieselsäure mittelst Salmiaklösung empfohlen.

***) Ist die Flüssigkeit während dieser Zeit einmal durch Ammoniakverlust

Filter, das die Grösse hat, später die gesammte Kieselsäure aufnehmen zu können, und bestimmt im Filtrate Kalk und Magnesia in bekannter Weise.

Hierauf schreitet man zur Bestimmung der Kieselsäure und der Sesquioxyde auf dem ersten Filter. Man breitet dasselbe auf einer Glasplatte aus, schiebt den Inhalt mittelst eines Glasstabes in eine Schale, spritzt das Filter ab, presst es aus, trocknet und verbrennt es und spült die Asche mit Wasser in die Schale. Man fügt nun eine hinreichende Menge Salzsäure hinzu und dampft zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit Salzsäure auf und filtrirt die Kieselsäure durch dasselbe Filter, auf welchem man die Manganoxydausscheidungen gesammelt hat, welch' letztere von der sauren Flüssigkeit nun wieder gelöst und nachher mit ausgewaschen werden. Auf dem Filter bleibt dann die Kieselsäure rein zurück und im Filtrate sind Thonerde, Eisen und Mangan zu trennen.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Chlornatrium neben Chlorkalium versetzt G. Ulex*) das nach Abscheidung des Chlorkaliums als Kaliumplatinchlorid sich ergebende, alkoholische, Natriumplatinchlorid und überschüssiges Platinchlorid enthaltende Filtrat mit Salmiaklösung. Das dann entstehende Ammoniumplatinchlorid sammelt er auf einem Filter, dampft das Filtrat zur Trockne, entfernt die flüchtigen Salze durch Erhitzen, zieht den Rückstand mit Wasser aus und berechnet nun aus dem durch Titration mit Silberlösung ermittelten Chlorgehalt der Wasserlösung die Menge des Chlornatriums.

Nach der Angabe des Verfassers gibt dieses Verfahren etwas zu hohe Werthe.

Zur Bestimmung der Titansäure. G. Streit und B. Franz**) haben früher mitgetheilt, dass man aus einer Eisenoxyd, wie aus einer Eisenoxydul enthaltenden, salzsauren Lösung die Titansäure vollständig und eisenfrei fällen kann, wenn man der Lösung $^1/_5$ bis $^1/_6$ ihres Volumens an Essigsäure vom specifischen Gewicht 1,038 und $^1/_3$ ihres Volumens an verdünnter Schwefelsäure ***) zusetzt und 8 bis 10 Stunden kocht.

---

sauer geworden, so löst sich von dem Manganniederschlage etwas auf, und man muss von Neuem der mit Ammoniak schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit Chlorwasser zusetzen und digeriren.

*) Repert. d. analyt. Chemie **1**, 306.

) Journ. f. prakt. Chemie **108, 65. — Diese Zeitschrift **9**, 388.

***) 1 Volumtheil concentrirte Schwefelsäure auf 5 Volumtheile Wasser.

Peter T. Austen und F. A. Wilber*) haben dieses Verfahren nun auf's Neue einer Prüfung unterworfen und gefunden, dass die Schwefelsäure die vollständige Fällung der Titansäure verhindert. Sie empfehlen daher, den Zusatz der Schwefelsäure zu unterlassen und die Titansäure aus der reducirten salzsauren Lösung nach alleinigem Zufügen von Essigsäure durch Kochen zu fällen. Der sich so ergebende Niederschlag soll gleichfalls frei von Eisen sein und in Folge seiner flockigen Beschaffenheit gut filtriren und sich leicht mit heissem Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, auswaschen lassen.

Zur Bestimmung der Titansäure in Erzen schmelzen die Verfasser das Erz mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali, weichen die Schmelze mit Wasser auf, säuern mit Salzsäure an und scheiden die Kieselsäure durch Eindampfen ab. Den Rückstand befeuchten sie mit Salzsäure, lösen in wenig warmem Wasser, lassen abkühlen und verdünnen auf 400 bis 500 *cc*. Ohne zu filtriren fügen sie nun schweflige Säure und dann 50 bis 60 *cc* Essigsäure zu und fällen die Titansäure durch Kochen. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit heissem, etwas Essigsäure enthaltenden Wasser ausgewaschen.

Ist in dem Erz keine Phosphorsäure zugegen, so besteht der Niederschlag nur aus Titansäure und Kieselsäure und kann nach Verflüchtigen der letzteren mit Fluorammonium und Schwefelsäure**) als Titansäure gewogen werden.***)

Enthält das Erz dagegen Phosphorsäure, so findet sich in dem Niederschlag Kieselsäure, Titansäure, Phosphorsäure und Eisen. Man schmilzt dann, nach Verflüchtigung der Kieselsäure, den Rückstand mit kohlensaurem Natron und zieht die Schmelze mit Wasser aus. Hierbei geht phosphorsaures Natron in Lösung über, während saures titansaures Natron und Eisenoxyd zurückbleibt. Den in Wasser unlöslichen Theil schmilzt man nun wieder mit wenig saurem schwefelsaurem Natron und fällt die Titansäure aus der sich ergebenden wässerigen Lösung, nach Reduction derselben, durch Kochen.

*) American chemical Journal **4**, 211; von den Verfassern eingesandt.

) Fluorammonium und Schwefelsäure dürfen nicht durch Flusssäure allein, wohl aber durch Flusssäure und Schwefelsäure ersetzt werden, da die Gegenwart der Schwefelsäure nothwendig ist, um das Verflüchtigen von Fluortitan zu verhindern. (Edw. Riley, diese Zeitschrift **2, 70.) Hz.

***) Liegt der Fall vor, dass wenig Titansäure neben viel Eisen vorhanden ist, so ist es unter Umständen geboten, den Niederschlag auf's Neue zu schmelzen und die Schmelze nochmals derselben Behandlung zu unterwerfen.

Zur quantitativen Bestimmung des Zinks. Leopold Schneider *) theilt Versuche über die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff mit, welche Folgendes ergeben:

1. Schwefelsaures Zinkoxyd in wässeriger Lösung wird bis zu einer Concentration von circa 1 *g* Zink in einem halben Liter Wasser durch Schwefelwasserstoff so gut wie vollständig gefällt; die in Lösung verbleibende Menge beträgt ungefähr 2 *mg* Zink in einem Liter.

2. Bei einer Concentration von 1,7 *g* Zink in einem halben Liter Wasser ist dagegen die Fällung schon unvollständig.

3. Bei Gegenwart freier Schwefelsäure ist die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff nur dann eine vollkommene, wenn der Gehalt an freiem Schwefelsäurehydrat 1 *cc* in einem Liter nicht übersteigt.

4. Unter den dargelegten Verhältnissen in Bezug auf Concentration und Säuregehalt der Lösung ist die Trennung des Zinks von Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt aus schwefelsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff möglich.

5. Aus einer Lösung von Zink in Salzsäure oder Salpetersäure wird das Zink bei grosser Verdünnung durch Schwefelwasserstoff gleichfalls vollständig niedergeschlagen.

Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen verfährt der Verfasser zur quantitativen Bestimmung des Zinks in Erzen folgendermaassen:

1 *g* des getrockneten Erzes wird in einem Kölbchen mit langem Halse mit 10 *cc* concentrirter Schwefelsäure und, je nachdem es Galmei oder Blende ist, mit 1 oder 2 *cc* concentrirter Salpetersäure versetzt und erhitzt, bis weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Nach dem Erkalten wird vorsichtig, während man das Kölbchen geneigt hält, mit 70 *cc* Wasser verdünnt.

Geröstete Erze, überhaupt solche, welche in Salpeterschwefelsäure nicht löslich sind, müssen vorerst in Salzsäure gelöst und dann mit Schwefelsäure abgedampft werden.

In die heisse verdünnte Lösung wird ohne vorhergehende Filtration Schwefelwasserstoff eingeleitet und so Kupfer, Arsen und Antimon, frei von Zink, gefällt. Nach ungefähr 15 Minuten langem Einleiten wird zum Kochen erhitzt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff wieder vertrieben ist. Den Niederschlag, welcher aus den Schwefelverbindungen der genannten Metalle, schwefelsaurem Bleioxyd und unlöslicher Gangart

*) Oesterr. Zeitschrift **29**, 523; Chem. Centralbl. [3. F.] **12**, 771.

besteht, sammelt man auf einem Filter und wäscht ihn mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Das Filtrat, welches circa 200 *cc* beträgt, wird kochend heiss mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung versetzt, der gebildete Niederschlag mit einigen Tropfen Schwefelsäure wieder gelöst und nun, nachdem man mit kaltem Wasser auf etwa 500 bis 600 *cc* verdünnt hat, das Zink durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt.

Das sich so ergebende Schwefelzink soll sich rasch absetzen und auf dem Filter leicht mit Wasser auswaschen lassen. Die Wägung desselben wird in gewohnter Weise ausgeführt.

Um Eisenoxydhydrat zum Zweck der Bestimmung in Eisenoxyd überzuführen, bringt C. Bodewig*) die Filterasche und den Niederschlag in einen Porzellantiegel, befeuchtet mit Salpetersäure, trocknet ein und glüht; hierauf wiederholt er diese Operationen ein zweites mal und wägt.

Bodewig fand nämlich, dass das so erhaltene Eisenoxyd frei von Oxydul ist, während dagegen reines, pulverförmiges Eisenoxyd,**) welches in einem aufrecht stehenden, offenen Platintiegel bei kleiner Bunsen'scher Flamme 5 Minuten lang geglüht wurde, nach dem Lösen in Salzsäure mit Ferridcyankalium eine blaue Fällung liefert. Legt man den Platintiegel bei halb aufgelegtem Deckel schief, so findet gleichfalls Reduction statt, doch in geringerem Maasse.

Diese Erscheinung ist jedenfalls dadurch herbeigeführt, dass die reducirenden Gase der Flamme sehr leicht durch den glühenden Boden des Tiegels diffundiren.

Zur Reduction von Eisenoxydsalzlösungen***) verfahren Peter T. Austen und Geo. B. Hurff†) folgendermaassen:

Die Eisenoxydsalzlösung, welche in 100 *cc* ungefähr 0,1 *g* metallisches Eisen und 5—10 *cc* freie Salzsäure enthalten soll, wird in einen Kolben mit langem Hals von 300 *cc* Inhalt gegeben, auf 200 *cc* verdünnt und bis nahe zum Sieden erhitzt. Man setzt dann unter Umschütteln 15 bis 20 *cc* einer gesättigten Lösung von schwefligsaurem

---

*) Zeitschrift für Krystallographie etc. **7**, 176; vom Verfasser eingesandt.

**) Dargestellt durch Glühen von oxalsaurem Eisenoxydul in einer Porzellanschale.

***) Vergl. diese Zeitschrift **2**, 72; **18**, 98.

†) American chemical Journal **4**, 282; von den Verfassern eingesandt.

Natron *) nach und nach — ungefähr 1 *cc* auf einmal — zu. Nach dem Zufügen der vorgeschriebenen Menge schwefligsauren Natrons verschliesst man den Kolben mit einem Kautschukstopfen, welcher ein rechtwinklig gebogenes Rohr trägt, das seinerseits wieder mittelst eines Gummischlauchs mit einem zweiten, rechtwinklig gebogenen Rohr verbunden ist.**) Man treibt nun die schweflige Säure durch Kochen vollständig aus. Um sich zu vergewissern, dass der entweichende Dampf frei von schwefliger Säure ist, lässt man denselben durch ein Reagensglas strömen, das etwa 50 *cc* Wasser enthält, welches, mit Schwefelsäure angesäuert, mit einem Tropfen übermangansauren Kalis versetzt ist. Tritt keine sofortige Entfärbung ein, so reinigt man das Ende des Gasleitungsrohres äusserlich mit heissem Wasser, hört auf zu erhitzen und schliesst den die beiden Gasleitungsröhren verbindenden Gummischlauch mit einem Quetschhahn ab. Nachdem der Kolbeninhalt sich genügend abgekühlt hat, reinigt man die Gasleitungsröhren, indem man durch Untertauchen des offenen Rohrendes und Oeffnen des Quetschhahns kaltes Wasser zurücksteigen lässt, und zwar füllt man auf diese Weise den Kolben bis fast zum Hals an.

Das entstandene Eisenoxydul kann nun nach vollständigem Abkühlen und Zufügen von schwefelsaurem Manganoxydul***) mit Chamäleonlösung titrirt werden.

Die mitgetheilten Beleganalysen zeigen sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Zur Bestimmung des Eisens in Eisenerzen soll bei Anwendung der besprochenen Methode nach dem Aufschliessen mit Salzsäure die Abscheidung der Kieselsäure nicht erforderlich sein, sondern direct die Reduction vorgenommen werden können.

Um sehr kleine Mengen Fluor in Silicaten nachzuweisen, übergiesst W. Knop †) das fein gepulverte Mineral in einer kleinen tubulirten Retorte reichlich mit concentrirter Schwefelsäure und leitet trockne

*) Das käufliche schwefligsaure Natron lässt sich durch Umkrystallisiren leicht eisenfrei erhalten.

**) Man bedient sich genau derselben Anordnung, welche Fig. 80, R. Fresenius, quantitative Analyse 6. Aufl., Bd. I., p. 275, zeigt.

***) Clemens Zimmermann, diese Zeitschrift **21**, 108; F. Kessler, diese Zeitschrift **21**, 381.

†) Chem. Centralblatt [3. F.] **13**, 638. — Ber. d. math.-phys. Classe der Königl. Sächs. Ges. d. Wissenschaften 1882 p. 37; vom Verfasser eingesandt.

Luft hindurch, während er die Mischung in der Retorte auf 50 bis 60° C. erwärmt. Den Gasstrom lässt er auf dem Boden eines engen Glascylinders von 20 *cm* Höhe austreten, welcher zu einem Viertel mit einer Lösung von einigen Decigrammen Anilin *) in 30 *cc* einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Aether angefüllt ist. Der Luftstrom muss so regulirt werden, dass in der Secunde eine einzige Luftblase durch die Anilinlösung hindurchgeht. Unterhält man den Luftstrom in solcher Weise 2 Stunden lang, so bildet sich, wenn Fluor in kleiner Menge zugegen ist, im unteren Ende des Gasleitungsrohres, so weit dieses in die Anilinlösung eintaucht, ein weisser Absatz. **) Derselbe lässt sich mit der Federfahne leicht loslösen und durch Eintauchen in die Flüssigkeit, indem man diese einigemal durch Ansaugen des Gasleitungsrohres aufsteigen lässt, ausspülen. Setzt man nun etwa 3 Tropfen einer mässig concentrirten Lösung von Aetznatron in absolutem Alkohol hinzu, so verliert die krystallinisch flimmernde Trübung dieses Ansehen, und es legt sich binnen einer Viertelstunde eine Wolke von ausgeschiedenem Fluorkieselnatrium auf den Boden des Cylinders nieder. ***)

Der Verfasser glaubt, dass man ein Milligramm Fluor nach dem eben besprochenen Verfahren noch mit Sicherheit nachweisen könne.

Eine Methode zur directen Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod und des Broms neben Jod. G. Vortmann hat vor einiger Zeit ein Verfahren zur Erkennung und Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod veröffentlicht †), welches sich auf das verschiedene Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide zu Mangan- und Bleihyperoxyd bei Gegenwart von Essigsäure gründet. Es sollen nämlich beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Essigsäure die Chloride nicht, die Bromide und Jodide dagegen vollständig unter Freiwerden

*) Das Anilin soll farblos sein, muss daher kurz vor Gebrauch destillirt werden.

**) Sind grössere Mengen von Fluor vorhanden, so entsteht eine starke Trübung durch ausgeschiedenes Fluorkieselanilin.

***) Knop wendet zuerst eine Anilinlösung und nicht gleich eine Lösung von Aetznatron in Aetheralkohol an, um die Ausscheidung von kohlensaurem Natron zu verhüten, welches sich möglicher Weise bilden könnte, wenn man einen nur mittelst Schwefelsäure getrockneten Luftstrom so lange Zeit durch eine derartige Lösung leiten würde.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 325. — Diese Zeitschrift **19**, 352.

der Halogene zersetzt werden, ferner soll Manganhyperoxyd bei Gegenwart von Essigsäure nur auf die Jodide einwirken.

C. L. Müller und G. Kircher*) haben die Angaben Vortmann's einer Prüfung unterworfen. Sie fanden, was zunächst die Einwirkung von Bleihyperoxyd und Essigsäure auf Chloride betrifft, dass beim Kochen eines solchen Gemenges reichlich Chlor neben Kohlensäure entweicht, einerlei ob Eisessig, oder 50- oder 10procentige Essigsäure angewandt wurde. Nach sechsstündigem Kochen von 1 Theil Chlornatrium mit 10 Theilen Bleihyperoxyd und 20 Theilen 50procentiger Essigsäure am Rückflusskühler liess sich durch salpetersaures Silberoxyd nur noch $^2/_3$ des ursprünglich vorhandenen Chlors ausfällen. Diese Thatsache erklären die Verfasser, auf Versuche gestützt, dadurch, dass unter den gegebenen Verhältnissen Essigsäure und Chlornatrium Salzsäure liefern, dass weiter das aus der Salzsäure durch Bleihyperoxyd freigemachte Chlor Essigsäure in Monochloressigsäure überführt, und diese zum Theil unter Bildung von Chlorblei, Kohlensäure und freiem Chlor oxydirt wird.

Führt man denselben Process unter Anwendung von Manganhyperoxyd statt Bleihyperoxyd aus, so wird zwar auch Chlornatrium zersetzt, aber es wird kein Chlor, sondern nur Kohlensäure entwickelt, indem die Monochloressigsäure unter der Einwirkung des Manganhyperoxyds ohne Auftreten von freiem Chlor unter Bildung von Manganchlorür zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird.

Die Angabe Vortmann's, dass Bleihyperoxyd die Bromide und Jodide bei Gegenwart von Essigsäure zersetzt, bestätigen Müller und Kircher, dagegen wirkt nach ihren Versuchen Manganhyperoxyd und Essigsäure nicht allein auf Jodide, sondern auch auf Bromide beim Erhitzen ein.

G. Vortmann hat nun weitere Versuche in einer kürzeren Mittheilung**) und einer ausführlichen Abhandlung***) veröffentlicht.

Seine Beobachtungen stimmen mit denen von Müller und Kircher darin überein, dass beim Kochen von Chlorkalium, Bleihyperoxyd und Essigsäure merkliche Chlorentwicklung auftritt, sofern die Concentration

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 812.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15, 1106.

***) Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften **3**, 510. — Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. in Wien **86**, II. Abth. p. 244; vom Verfasser eingesandt.

der Essigsäure über 5 % beträgt. Er fand aber, dass keine Spur Chlorkalium zerlegt wird, wenn höchstens 2—3 procentige Essigsäure angewandt und nur auf dem Wasserbade eingedampft wird; selbst nachdem er das Eindampfen 5—6 mal wiederholt hatte, konnte er keinen Chlorverlust constatiren. Wie das Chlorkalium verhalten sich die anderen Chloride.

Das Verhalten der Chloride zu Manganhyperoxyd und Essigsäure betreffend, gibt Vortmann neuerdings an, dass solche bei Anwendung stärkerer Essigsäure eine minimale Zersetzung erleiden, während Manganhyperoxyd und verdünnte Essigsäure nicht im Geringsten auf dieselben einwirken.

Seine früheren Angaben bezüglich des Verhaltens der Bromide präcisirt Vortmann dahin, dass Essigsäure stärkerer Concentration und Manganhyperoxyd dieselben angreifen, 2—3 procentige Essigsäure und Manganhyperoxyd dieselben jedoch nicht verändern.

Versetzt man weiter die Lösung eines Bromids mit Bleihyperoxyd und etwas verdünnter Essigsäure, so findet sofort Ausscheidung von Brom statt, die durch Erwärmen begünstigt wird. Beim Kochen oder Eindampfen entweicht Brom, so dass es gelingt, wenn man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eintrocknet und das Abdampfen 1—2 mal wiederholt, Brommengen vollständig zu verjagen, welche weniger als 0,5 *g* Bromkalium entsprechen. Bei grösseren Brommengen führt aber auch zweimaliges Eindampfen nicht zu dem gewünschten Ziele. Der Grund hiervon scheint darin zu liegen, dass, sobald grössere Mengen von essigsaurem Bleioxyd sich in Lösung befinden, diese die Zersetzung des Bromids erschweren, indem die Flüssigkeit dann nur bis zur Syrupdicke eingedampft werden kann. In solchen Fällen erspart man sich das mehrmalige Eindampfen und fällt das in Lösung gegangene Blei mit Schwefelwasserstoff aus; das Filtrat vom Schwefelblei wird dann abermals mit Bleihyperoxyd und Essigsäure abgedampft, wobei schliesslich auch der letzte Rest des Bromids zerlegt wird.

Die Zersetzung der Jodide durch Behandeln mit Bleihyperoxyd und Essigsäure ist nach Vortmann nur dann eine vollständige, wenn so viel Bleihyperoxyd zugefügt wird, als folgender Gleichung entspricht

$$KJ + PbO_2 = PbO + KO + J$$

und ferner einige Zeit zum Kochen erhitzt wird.

Durch einen Ueberschuss von Bleihyperoxyd entsteht in der Kälte kein jodsaures Bleioxyd; beim Kochen jedoch wird das Jod zum Theil

oxydirt, und es bilden sich beträchtliche Mengen von jodsaurem Bleioxyd und zwar verhältnissmässig in um so höherem Grade, je mehr Jod vorhanden ist, so dass bei geringen Mengen von Jod dieses vollständig, ohne oxydirt zu werden, ausgetrieben werden kann. *)

Viel schwächer als Bleihyperoxyd wirkt Manganhyperoxyd auf Jodide ein. Die Zersetzung geht auch bei Gegenwart von Essigsäure viel langsamer vor sich und ist namentlich keine Bildung von Jodsäure bemerkbar.

Gemenge von Jodiden und Bromiden verhalten sich in essigsaurer Lösung zu Manganhyperoxyd wie Jodide allein, d. h. es wird nur Jod ausgeschieden. Bei Anwendung von überschüssigem Bleihyperoxyd hingegen findet gleichzeitige Ausscheidung von Brom und Jod statt, welche wieder auf einander unter Bildung von Jodsäure einwirken. Letzteres geschieht schon in der Kälte, und es kann sogar nahezu die ganze Menge des Jods in Jodsäure übergeführt werden, so dass beim Erhitzen fast nur noch Brom entweicht. Die Bildung der Jodsäure lässt sich, wenn auch nicht vollständig so doch bis zu gewissem Grade, vermeiden, wenn man das Bleihyperoxyd in die kochende essigsaure Lösung in kleinen Partien einträgt, um allmählich erst das Jodid und dann das Bromid zu zersetzen.

Auf die erkannten Thatsachen gründet nun Vortmann folgende Methoden:

Zur Bestimmung des Chlors neben geringen Mengen von Brom dampft man das Gemenge von Chlorid und Bromid mit Bleihyperoxyd **) und 2—3 procentiger Essigsäure zwei- bis dreimal auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser und etwas Essigsäure auf, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus ***) und fällt das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd.

Unter Anwendung von 0,2 *g* Chlorkalium und 0,2 *g* Bromkalium und bei zweimaligem Eindampfen mit Bleihyperoxyd und je 50 *cc* ver-

*) Die Bildung von Jodsäure durch Einwirkung von Bleihyperoxyd und Essigsäure auf Jodkalium wurde zuerst von C. F. Schönbein (Journ. f. prakt. Chemie **74**, 318) beobachtet.

**) Das Bleihyperoxyd war aus Mennige durch Auskochen derselben mit Salpetersäure bereitet.

***) Da nach den Versuchen des Verfassers die Löslichkeit des Chlorbleis durch den Gehalt der Lösung an Essigsäure und essigsaurem Bleioxyd wesentlich vermehrt wird, so wäscht sich der Niederschlag sehr leicht aus.

dünnter Essigsäure ergab die Chlorbestimmung, auf Chlorkalium umgerechnet, 100,14 %.

Die Bestimmung des Chlors neben Jod wird auf dieselbe Weise ausgeführt, wie die Bestimmung des Chlors neben Brom. Ist die Menge des Jodids gering, so wendet man Bleihyperoxyd an, bei grösseren Mengen ist Manganhyperoxyd*) vorzuziehen.**) Das Eindampfen mit verdünnter Essigsäure muss auch hier mehrmals***) vorgenommen werden. Die Austreibung des Jods beschleunigt man, indem man die Flüssigkeit anfangs einige Minuten in einem Kölbchen kocht, doch kann man so nur bei Anwendung von Bleihyperoxyd verfahren, da bei Anwendung von Manganhyperoxyd sehr bald heftiges Stossen †) eintritt. Im letzteren Fall erhitzt man daher auf dem Wasserbade und leitet einen Luftstrom durch die Flüssigkeit.

Von den Beleganalysen greife ich die folgenden heraus:

	Angewandt:		Gefunden:
	Chlorkalium	Jodkalium	Procente Chlorkalium
I.	0,2000 *g*	0,2 *g*	99,96
II.	0,5460 «	0,4 «	99,94
III.	0,4000 «	0,2 «	99,71
IV.	0,3518 «	0,4 «	100,15
V.	0,0695 «	1,0 «	100,40

I und II waren unter Anwendung von Bleihyperoxyd, III, IV und V unter Anwendung von Manganhyperoxyd ausgeführt.

Die Bestimmung des Broms neben Jod wird in ganz ähnlicher Weise bewerkstelligt; man dampft das Gemenge von Bromid und Jodid mit Manganhyperoxyd und verdünnter Essigsäure mehrmals auf

*) Als Manganhyperoxyd diente sehr reiner Pyrolusit, der durch Auskochen mit Salpetersäure gereinigt worden war.

**) Bei Anwendung von Bleihyperoxyd erhält man, sofern wenig Chlor neben viel Jod zu bestimmen ist, zu hohe Resultate, indem sich, wenn man auch das Bleihyperoxyd in geringem Ueberschuss und allmählich in kleinen Portionen in die kochende, essigsaure Lösung einträgt, doch jodsaures Bleioxyd bildet.

***) Bei den mitgetheilten Beleganalysen pflegte der Verfasser dreimal einzudampfen.

†) Benutzt man statt des mit Salpetersäure ausgezogenen Pyrolusits künstlich bereitetes Manganhyperoxyd, so kocht zwar die Flüssigkeit ruhiger, aber der Rückstand lässt sich nicht gut filtriren und auswaschen.

dem Wasserbade ein und leitet, wenn man die Trennung beschleunigen will, anfangs einen Luftstrom durch die Flüssigkeit.

Die vom Verfasser mitgetheilten Analysen ergaben:

Angewandt:			Gefunden:
Bromkalium	Jodkalium		Procente Bromkalium
0,5877 *g*	0,5 *g*	. . . .	100,03
0,5998 «	1,0 «	. . . .	100,02

Zur Bestimmung des Chlors neben Jod und Brom kann man auf zweierlei Art verfahren; entweder kocht man mit Bleihyperoxyd und verdünnter Essigsäure, wobei Jodide und Bromide gleichzeitig zerlegt werden, oder man verjagt erst das Jod durch Eindampfen mit Manganhyperoxyd und Essigsäure und dann das Brom durch Wiederholen derselben Operation nach Zusatz von Bleihyperoxyd.

Schlägt man den zuerst angegebenen Weg ein, so muss man, um die Bildung von Jodsäure durch die gegenseitige Einwirkung von Jod und Brom möglichst zu verhüten, das Bleihyperoxyd in kleinen Antheilen und in geringem Ueberschuss in die kochende essigsaure Lösung eintragen. Nachdem man dann eine halbe Stunde unter stetem Ersetzen des verdampfenden Wassers gekocht hat, fällt man das in Lösung übergegangene Blei, ohne vorher abzufiltriren, mit Schwefelwasserstoff, erwärmt nach der Fällung einige Zeit auf dem Wasserbade, leitet nochmals kurz Schwefelwasserstoff ein und filtrirt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade ganz eingetrocknet, der Rückstand mit verdünnter Essigsäure übergossen und nach Zusatz von etwas Bleihyperoxyd abgedampft. Das Eindampfen wird auf jeden Fall noch einmal wiederholt, der Rückstand schliesslich gelöst und nach dem Filtriren das Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt.

Die vom Verfasser mitgetheilten Analysen ergaben:

Angewandt:				Gefunden:
Chlorkalium	Bromkalium	Jodkalium		Procente Chlorkalium
0,8000 *g*	0,08 *g*	0,08 *g*	. . . .	99,86
0,5125 «	0,5 «	0,5 «	. . . .	103,00
0,3025 «	0,5 «	0,5 «	. . . .	103,27
0,1863 «	1,0 «	1,0 «	. . . .	104,00

Wie aus den eben angeführten Analysen hervorgeht, erhält man unbefriedigende Resultate, wenn wenig Chlor neben grösseren Mengen von Brom und Jod vorhanden ist, und muss man daher in solchen Fällen das folgende Verfahren einschlagen:

Man dampft das Gemenge der Halogenverbindungen mit Manganhyperoxyd und 5 procentiger Essigsäure zum Austreiben des Jods mehrmals auf dem Wasserbade ein, verjagt dann das Brom, indem man, ohne zu filtriren, mehrmals mit Bleihyperoxyd und $2^1/_2$ procentiger Essigsäure gleichfalls auf dem Wasserbade eintrocknet, nimmt den Rückstand mit Wasser und etwas Essigsäure auf und bestimmt im Filtrate das Chlor.

Die eben besprochene Methode ist mit dem Uebelstand behaftet, dass bei der Zerlegung der Jodide durch Manganhyperoxyd Mangan in Lösung geht, welches bei der nachfolgenden Behandlung mit Bleihyperoxyd als Manganhyperoxyd-Bleihyperoxyd, $Mn O_2 + 4 Pb O_2$*), wieder ausgefällt wird. Dieser Niederschlag lässt sich ziemlich schwer auswaschen und erfordert selbst mit kochendem Wasser eine längere Behandlung.

Der Verfasser theilt die folgenden Beleganalysen mit:

Angewandt:			Gefunden:
Chlorkalium	Bromkalium	Jodkalium	Procente Chlorkalium
0,8000 *g*	0,08 *g*	0,08 *g*	100,32
0,5157 «	0,5 «	0,5 «	100,08
0,5393 «	0,6 «	0,6 «	101,30

Zur Bestimmung des Schwefels im Schwefelkies. Bekanntlich geschieht der Aufschluss des Schwefelkieses auf nassem Wege nach G. Lunge**) mit Hülfe einer Mischung von einem Theil rauchender Salzsäure und 3 Theilen Salpetersäure von 1,36—1,40 specifischem Gewicht.

G. Lunge***) hat nun weitere Versuche angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob die Anwendung einer concentrirteren Salpetersäure vortheilhaft sei oder nicht. Dieselben ergaben, dass es sich nicht empfiehlt, eine Salpetersäure von höherem specifischem Gewicht als 1,42 zur Herstellung obigen Gemisches zu benutzen.

Zur Bestimmung des Schwefels†) wandte C. Bodewig††) gelegentlich der Untersuchung einiger Magnetkiese folgendes Verfahren an, bei welchem er den Aufschluss mittelst Broms bewirkt:

*) Vergl. Wolcott Gibbs, diese Zeitschrift **3,** 332.

) Vergl. diese Zeitschrift **19, 54. — R. Fresenius, quantitat. Analyse 6. Aufl., Bd. II, p. 460.

***) Chemische Industrie 1882, p. 77. — Repert. d. analyt. Chemie **2,** 177.

†) Vergl. diese Zeitschrift **10,** 206.

††) Zeitschrift für Krystallographie etc. **7,** 174; vom Verfasser eingesandt.

Etwa 0,5 *g* Substanz werden in ein Stöpselglas von circa 100 *cc* Inhalt gebracht, etwa 30 *cc* Wasser hinzugefügt und die nöthige Menge Brom, circa 4 *cc*, auf einmal zugegeben.*) Man schliesst nun rasch den Stöpsel und schüttelt 5 Minuten lang. Die Flüssigkeit erwärmt sich bei den angegebenen Mengen kaum. Die Oxydation ist beendet, wenn alles Brom in Lösung gegangen ist, oder wenn sich kein pulverförmiger Schwefel mehr an den Wänden der Flasche emporzieht. Man spült dann die Lösung in eine flache Porzellanschale, lässt den grössten Theil des Broms sich in der Kälte verflüchtigen, stumpft die Lösung in einem Becherglase mit Ammon ab, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht, giesst sie dann in heisses, überschüssiges Ammon, welches sich in einer Platinschale befindet und digerirt 10—15 Minuten lang über einer kleinen Flamme. Hierauf filtrirt man, säuert das Filtrat schwach mit Salzsäure an, fällt die heisse, verdünnte**) Lösung mit Chlorbaryum und reinigt und wägt den schwefelsauren Baryt in bekannter Weise.

Die von dem Verfasser nach diesem Verfahren und durch Schmelzen derselben Substanz mit einem Gemisch von Soda und Salpeter ausgeführten Schwefelbestimmungen zeigen sehr befriedigende Uebereinstimmung. Benutzt man jedoch zu dem Aufschluss, wie besprochen, Brom, so ist eine gleichzeitige Bestimmung des Eisens nicht möglich, da sich mit den entweichenden Bromdämpfen bereits in der Kälte Eisen verflüchtigt.

Eine Bestimmung der Salpetersäure gründet J. West-Knights***) auf die Reduction derselben durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung. Löst man ein salpetersaures Salz in Wasser und fügt Schwefelsäure und Zink zu, so geht die Salpetersäure zunächst in salpetrige Säure und schliesslich nach längerer Einwirkung in Ammoniak über. Von der Vollständigkeit der Ueberführung der salpetrigen Säure in Ammoniak überzeugt man sich oder misst eventuell kleine Reste der nicht reducirten salpetrigen Säure, indem man aus einer Bürette $^1/_{10}$ Normal-Chamäleonlösung zufliessen lässt, bis bleibende Färbung ein-

*) Der Bromzusatz muss auf einmal geschehen, weil sonst Schwefelwasserstoff entweicht.

**) Bodewig verdünnt so weit, dass auf 1 *g* zu erwartenden schwefelsauren Baryt 1 Liter Flüssigkeit kommt.

***) The Analyst **6**, 217.

tritt. Die so zur Bestimmung gelangende salpetrige Säure soll jedoch höchstens 1 *cc* der $^1/_{10}$ Normal-Chamäleonlösung erfordern.

Die Ausführung der Methode ergibt sich aus folgendem Beispiel:

0,5 *g* reinen salpetersauren Kalis wurden in ungefähr 80 *cc* Wasser gelöst, 10 *cc* verdünnte Schwefelsäure*) zugefügt und in die Lösung eine 15 *cm* lange Zinkstange gestellt. Nach zwölfstündiger Einwirkung setzte man auf's Neue 5 *cc* verdünnte Schwefelsäure zu, nahm nach Verlauf einer halben Stunde die Zinkstange heraus, spülte sie mit Wasser ab und prüfte nun mit übermangansaurem Kali, wie weit die Reduction vollständig sei. Das gebildete Ammoniak wurde dann nach Uebersättigen mit Natronlauge überdestillirt und mittelst vorgelegter Normalsäure in gewohnter Weise bestimmt.

Jeder zur Neutralisation des Ammoniaks verbrauchte Cubikcentimeter der Normalsäure zeigt 0,101 *g*, respective der $^1/_{10}$ Normal-Chamäleonlösung 0,00505 *g* salpetersaures Kali an.

Bei Anwendung von 0,5 *g* salpetersauren Kalis ergaben die Beleganalysen

analysen	0,505 *g*	0,494 *g*
	0,499 «	0,496 «
	0,505 «	0,494 «

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber die Spectren der Kohlenstoffverbindungen haben G. D. Liveing und J. Dewar**) abermals eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, auf welche ich hier nur aufmerksam machen kann.***)

Zur Unterscheidung primärer und secundärer Amine und Phosphine von den tertiären. H. Gal†) hat die Einwirkung des Zinkäthyls auf verschiedene Amine und Phosphine untersucht und gefunden, dass wenn eine primäre oder secundäre Verbindung vorliegt, eine Um-

---

*) 1 Theil concentrirte Schwefelsäure und 3 Theile Wasser.

) Chem. News **46, 293.

***) Vergl. auch diese Zeitschrift **21**, 270 und 574.

†) Bulletin de la société chimique de Paris **39**, 582.

setzung stattfindet. Es bildet sich dann nämlich einerseits Aethan, welches als Gas entweicht, und andererseits eine Verbindung, die aus dem Amin oder Phosphin dadurch entsteht, dass das Zink an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffes tritt. Hat man aber eine tertiäre Verbindung, bei der also schon sämmtliche Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzt sind, so tritt keine Umsetzung ein.

Die Reaction geht schon bei ganz kleinen Quantitäten vor sich und zwar meist so heftig, dass der Verfasser vorzieht, das Zinkäthyl in ätherischer Lösung anzuwenden. Die Entwicklung des Aethans in gasförmigem Zustande lässt sich sehr leicht erkennen und zeigt mit Gewissheit an, dass die untersuchte Verbindung eine primäre oder secundäre ist, dagegen kann man nach Gal aus dem Ausbleiben der Reaction noch nicht mit Sicherheit auf eine tertiäre Verbindung schliessen.

Der Verfasser verspricht sich von seiner Methode namentlich auch einen guten Erfolg bei der Untersuchung der natürlichen Alkaloide. Man muss jedoch hierbei selbstverständlich zwischen den Substitutionsproducten des Ammoniaks und des Ammoniumoxydhydrats einen Unterschied machen, da bei den letzteren ja auch eine Einwirkung des Zinkäthyls auf den Sauerstoff eintreten kann.

Ueber das Verhalten von Thymol und Carbolsäure gegen Reagentien hat Eduard Hirschsohn*) vergleichende Versuche angestellt und macht darüber folgende Angaben:

1. Millons Reagens gibt mit wässriger Thymollösung von der Concentration 1 : 1000 beim Kochen eine Trübung, dann rothviolette, beim Erkalten wieder trübe Lösung; bei einer Verdünnung von 1 : 16000 tritt nur noch schwache Rothfärbung ein; bei 1 : 32000 zeigt sich keine wahrnehmbare Reaction mehr. Carbolsäure dagegen, welche mit demselben Reagens eine je nach der Concentration mehr oder weniger prononcirte Rothfärbung zeigt, lässt sich noch in einer Verdünnung von 1 : 2000000 erkennen.

2. Chlorkalk und Ammoniak rufen in einer Thymollösung, die 1 Theil in 1000 Theilen Wasser enthält, beim Kochen Trübung und nach einiger Zeit Grünfärbung hervor, bei einer Concentration von 1 : 2000 und 1 : 4000 zeigt sich nur noch Trübung;

*) Pharm. Journ. and Transact. [3. Ser.] Nr. 576 p. 21; durch Ber. d. deutsch. chemischen Gesellschaft zu Berlin **14**, 2306.

Carbolsäure zeigt unter denselben Bedingungen keine Fällung, sondern nur Grünfärbung, und zwar liegt die Grenze der Erkennbarkeit bei der Verdünnung 1 : 4000.

3. Eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron (1 Theil Chlorkalk, 10 Theile Wasser, 1 Theil Soda) bewirkt, wenn man 5 Tropfen zu 5 Tropfen einer Thymollösung setzt, bei einer Concentration dieser letzteren von 1 : 1000—1 : 32000, eine Trübung, welche auf Zusatz von mehr unterchlorigsaurem Natron (5 *cc*) in den Lösungen von grosser Verdünnung (1 : 16000 und 32000) verschwindet. Carbolsäurelösungen geben eine Trübung, welche sich beim Schütteln mit mehr oder weniger intensiver Gelbfärbung löst. Wird mehr Reagens hinzugefügt, so vermehrt sich der Niederschlag und bleibt endlich bestehen, um schliesslich bei gesteigertem Zusatz wieder zu verschwinden.

4. Chlorwasser verhält sich gegen Thymollösungen beinahe wie unterchlorigsaures Natron; wird noch Ammoniak zugefügt, so färbt sich eine concentrirtere Lösung (1 : 1000) blaugrün, verdünntere mehr oder weniger grün. Carbolsäure zeigt dasselbe Verhalten wie unter 3. angegeben. Thymol liess sich in einer Verdünnung 1 : 10000 bei Gegenwart von Carbolsäure entdecken.

5. Bromwasser reagirt gleichartig gegen die beiden Körper, aber stärker gegen Thymol, welches noch bei einer Verdünnung von 1 : 60000 sofort eine Trübung gibt, während eine solche bei Carbolsäure erst nach 24 Stunden eintritt.

6. Goldchlorid (1 Tropfen zu 5 *cc* der Lösung gesetzt) ruft in Thymollösungen Trübung und grünschwarze Fällung hervor, deren Erscheinung mit steigender Verdünnung sich verzögert (1 Secunde bei 1 : 1000; 15 Minuten bei 1 : 50000). Bei Carbolsäure ist unter gleichen Bedingungen anfänglich keine Veränderung und nach $^1/_2$ Stunde nur eine schwache Reaction wahrzunehmen; auch bei einer Concentration der Carbolsäure von 1 : 20 braucht die Reduction des Goldchlorids 3 Minuten. Deshalb konnte man das Reagens benutzen, um in einer Lösung, die in 6000 Theilen 1 Theil Thymol und 5 Theile Phenol enthielt, das Thymol nachzuweisen.

7. Platinchlorid wurde wie Goldchlorid, aber unter Erwärmen verwendet. Thymol gibt eine Trübung, die selbst bei einer Verdünnung von 1 : 64000 noch sichtbar ist; Carbolsäurelösung bleibt selbst bei stärkerer Concentration (1 : 20) unverändert. Thymol

kann daher neben Carbolsäure bis zur Verdünnung 1 : 20000 erk
werden.

8. Salpetersäure (5 Tropfen mit 5 cc der Lösung aufgekoc
Thymol wurde bei Verdünnungen von 1 : 1000—2000 gelb und tr
zwischen 1 : 2000—4000 hellgelb und durchsichtig, bei 1 : 16000—32
schwach gelb und opalisirend. Carbolsäurelösungen derselben Stä
blieben klar, nur zeigte sich bei der Concentration 1 : 1000 nach
Erkalten Trübung und Gelbfärbung. Demnach kann also auch
Salpetersäure zur Unterscheidung beider Körper dienen.

Eine empfindliche Phenolreaction theilt J. F. Eykman *)
Sie besteht darin, dass eine selbst sehr verdünnte Lösung von Carl
säure, wenn sie mit einigen Tropfen einer Lösung von Salpetrigsäu
Aethyläther in Alkohol (spiritus aetheris nitrosi) und mit dem gleicl
Volumen concentrirter Schwefelsäure vermischt wird, eine rothe Fa
annimmt. Lässt man dabei die Schwefelsäure vorsichtig an der W
dung des Gefässes herunterlaufen, so dass sie sich am Boden un
der Phenollösung ansammelt, so entsteht zuerst an der Berührungsste
ein schmaler, rother Streifen, der bei allmählicher Mischung imn
breiter wird.

Die Reaction soll noch bis zu einer Verdünnung von 1 : 20000
erkennbar sein, so dass sie von keiner anderen Reaction auf Phe
an Empfindlichkeit übertroffen wird. Statt des spiritus aetheris nitr
kann nicht einfach salpetrigsaures Kali, wohl aber salpetrigsaures K
und Alkohol angewandt werden, doch kann dabei freie salpetrige Sä
auftreten und eine gelbliche Färbung hervorrufen, die zu Irrthüme
Anlass geben kann.

Lösungen von Salicylsäure, sowie von Albumin sollen diese
Reaction zeigen wie Phenol, doch ist sie bei diesen Körpern weni
empfindlich.

Ueber die Zusammensetzung des Cacaoöles **) hat M. C. Traub *
Untersuchungen angestellt, hauptsächlich in der Absicht um zu prüf
ob sich darin wirklich, wie Kingzett angibt, zwei sonst noch ni
bekannte Säuren finden. Der Verfasser kommt durch seine eingehen
Untersuchung der aus dem Cacaoöl abgeschiedenen Säuren zu dem I

*) New Remedies **11**, 340.

) Vergl. auch diese Zeitschrift **19, 291.

***) Archiv d. Pharmacie [3. R.] **21**, 19.

sultat, dass sich nur die Oel-, Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure, und zwar als Glycerinäther, in dem Cacaoöl finden, dass dagegen die von Kingzett Theobromasäure genannte, sowie auch die andere unbenannt gelassene darin überhaupt nicht vorkommen.

Ueber das Vorkommen kohlenstoffreicher, freier Fettsäuren in pflanzlichen Fetten haben Ernst Schmidt und H. Römer *) Mittheilung gemacht. Die Verfasser fanden in verschiedenen Fetten nicht nur wie früher von der Becke **) kleinere Mengen oder wie von Rechenberg ***) nur Spuren, sondern ganz erhebliche Mengen freier Fettsäuren. Sie schieden dieselben dadurch von den gleichzeitig vorhandenen Neutralfetten ab, dass sie in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Baryt einige Zeit erwärmten, den Niederschlag nach dem Erkalten sammelten, mehrmals mit Petroleumäther auskochten und die zurückbleibenden Barytsalze der ursprünglich freien Fettsäuren zersetzten.

So enthielten z. B. die Kokkelskörner in 23,6 % Gesammtfett 9,2 % freie Fettsäure, die im wesentlichen aus Stearinsäure bestand.

In der Muskatbutter fanden die Verfasser 3—4 % freie Fettsäuren und zwar hauptsächlich Myristicinsäure gemengt mit etwas Stearinsäure.

Im Lorbeerfett ist ebenfalls freie Fettsäure, vielleicht Palmitinsäure, enthalten. Das käufliche Lorbeerfett, das durch warmes Auspressen der Früchte von Laurus nobilis gewonnen wird, enthält nur kleine Mengen davon. Dagegen enthält die Masse, welche durch Ausziehen der getrockneten Beeren mit heissem Alkohol, Abdestilliren des Lösungsmittels und Waschen mit Wasser erhalten wird, eine Menge freier Fettsäure, welche etwa 2—3 % der angewandten Beeren beträgt.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Stärkearten empfiehlt W. H. Symons †) die verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Natronlauge zu benutzen. Man verfährt folgendermaassen: Eine Anzahl Proben der Stärke von je 0,1 *g* werden mit je 1 *cc* verdünnter Natronlauge von bekanntem Gehalt 10 Minuten lang behandelt und zwar die erste Probe mit Natronlauge von 0,5 %, die zweite mit Lauge

---

*) Archiv d. Pharm. [3. R,] **21,** 34.

) Diese Zeitschrift **19, 291.

***) Vergl. diese Zeitschrift **21,** 281 und 461.

†) Pharm. Journ. and Transact. [3 Ser.] No. 638 p. 237; durch Arch. der Pharm. [3. R.] **21,** 73.

von 0.6 % u. s. w. bis zu einem Gehalt von 1,5 % Natronhyd Nach 10 Minuten betrachtet man die Proben durch das Mikroskop ı beobachtet, bei welcher Concentration der Natronlauge eben eiı Körner aufgequollen sind, bei welcher Concentration die Mehrzahl ı bei welcher schliesslich alle Stärkekörnchen aufgequollen sind. sollen sich dabei zwischen den einzelnen Stärkesorten so deutli Unterschiede ergeben, dass dieselben zur Erkennung der einzel Arten hinreichen.

α- **und** *β*-**Amylan** nennt C. O'Sullivan*) zwei neue Körp welche er als Begleiter der Stärke in den Getreidekörnern vorfa und welche mit der Stärke die gleiche procentische Zusammensetzı haben, dagegen in ihren Eigenschaften von derselben wesentlich v schieden sind. Sie bieten vielfache Analogieen mit zwei in den Zuck rüben vorkommenden Substanzen, dem von Scheibler entdeck Dextran und dem von Lippmann entdeckten Lävulan, was ı Verfasser auch schon in dem Namen der Körper auszudrücken such Hinsichtlich der Einzelheiten muss ich auf das Original verweisen.

Ueber Lävulose haben Jungfleisch und Lefranc**) Studi angestellt. Es ist denselben gelungen, diese Zuckerart durch Behand mit absolutem Alkohol von den letzten Spuren von Wasser zu befre und sie so in krystallisirtem Zustande zu erhalten.

Von dieser reinen Substanz untersuchten sie die Eigenschaften u fanden zunächst, dass die aus Inulin erhaltene vollständig identisch ı der aus Invertzucker dargestellten Lävulose ist.

Von den Eigenschaften selbst ist Folgendes hervorzuheben. I aus Alkohol erhaltenen Krystalle, die bis zu einem Centimeter la sein können, geben über Schwefelsäure den anhaftenden Alkohol völ ab. Diese ganz reine Lävulose schmilzt bei etwa 95°; bei 100° g sie Wasser ab und zersetzt sich zum Theil, indem sich ätherart Producte bilden. An der Luft nimmt die ganz reine Lävulose ı wenig an Gewicht zu, ist sie aber mit Alkohol befeuchtet, so zi sie begierig Wasser aus der Luft an und zerfliesst. Die Lävul lässt sich auch aus wässriger Lösung in Krystallen erhalten, allerdiı nur sehr schwierig und nur dadurch, dass man in den durch E dampfen im Vacuum erhaltenen Syrup einen Lävulosekrystall hine

*) Journ. of the chem. soc. 1882, p. 25.
) Comptes rendus **93, 547.

bringt. Das Drehungsvermögen der Lävulose ist, wie sich schon aus demjenigen des Invertzuckers schliessen lässt, in sehr hohem Grade von der Temperatur und auch in ziemlichem Maasse von der Concentration der Lösungen abhängig.

Ueber die Einwirkung von Kalihydrat auf Traubenzucker haben A. Emmerling und G. Loges*) Studien angestellt. Sie fanden, dass beim allmählichen Eintragen von festem Aetzkali in geschmolzenen, reinen Traubenzucker eine heftige Reaction eintritt, bei welcher eine angenehm riechende Flüssigkeit überdestillirt. Diese lässt sich durch Fractioniren in eine bei 90° siedende, brennbare Flüssigkeit und in eine bei 100° siedende, wässrige Flüssigkeit scheiden. Letztere besitzt einen süsslichen Geschmack und reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte.

Die Verfasser glauben, dass sich durch die Bildung dieses Körpers die von verschiedenen Forschern beobachtete Thatsache erklärt, dass Traubenzucker, wenn man ihn mit Kali kurze Zeit erwärmt und dann wieder abkühlt, die Eigenschaft erhält schon in der Kälte Fehling'sche Lösung zu reduciren.

Unter dem Namen Andromedotoxin hat P. C. Plugge**) einen stickstofffreien, giftigen Körper beschrieben, den er aus Andromeda japonica abgeschieden hat. Aus seinen Mittheilungen will ich nur folgendes herausgreifen.

Die farblose, nicht krystallisirende Substanz, die im Wasser wenig löslich ist, lässt sich am besten mit Hülfe von Chloroform, sowohl aus saurer, als auch aus alkalischer Lösung, ausschütteln, sie gibt mit den meisten allgemeinen Alkaloidreagentien keine Niederschläge. Sie zeigt folgende charakteristische Farbenreactionen:

Concentrirte Schwefelsäure löst den trockenen Körper mit rother bis rothbrauner Farbe. Durch Hinzufügen von etwas Salpetersäure wird die Farbe nur etwas heller. Concentrirte Salzsäure gibt nach einiger Zeit eine grünblaue Färbung, die beim Erwärmen in Violettroth übergeht. Concentrirte Salpetersäure löst unverändert. Lässt man diese Lösung eindampfen und auf den Rückstand Ammoniakdämpfe einwirken, so wird er gelb, zuletzt braungelb.

Eine 25 procentige Phosphorsäurelösung bewirkt in der Kälte keine

---

*) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie **24**, 184.

) Archiv d. Pharm. [3. R.] **21, 1.

Veränderung, beim Erwärmen rothviolette bis braunrothe Färbung. Verdünnte Schwefelsäure und ebenso verdünnte Salzsäure bewirken beim Erwärmen ebenfalls Rothfärbung. Fröhde's Reagens bewirkt anfangs braunrothe, dann tief blaue Färbung.

Gleichzeitig und unabhängig von Plugge hat sich auch J. F. Eykmann*) mit der giftigen Substanz aus Andromeda japonica beschäftigt. Er legte dem mit dem Andromedotoxin offenbar identischen. von ihm isolirten Körper den Namen Ascbotoxin bei. Die Angabe der Eigenschaften stimmt vollkommen mit den von Plugge mitgetheilten. Eykmann hat auch die Zusammensetzung des Körpers ermittelt; sie ist: 60,48 % Kohlenstoff, 7,40 % Wasserstoff und 32,11 % Sauerstoff.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Zum Nachweis flüchtiger organischer Chlorverbindungen, wie Chloroform etc., welche in einer anderen organischen Flüssigkeit gelöst sind, kann man, wie M. Berthelot**) anführt, so verfahren, dass man dieselben mit Hülfe eines Stromes von Luft und Wasserdampf der Lösung entzieht und nun dieses Gemisch von Gasen und Dämpfen durch eine glühende Röhre leitet, oder durch dasselbe einen lebhaften elektrischen Funkenstrom hindurchgehen lässt. In beiden Fällen wird jedenfalls ein Theil der Chlorverbindung unter Bildung von Salzsäure zersetzt. Wenn man daher die Gase nun durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd streichen lässt, so bildet sich, wenn ursprünglich Chlor vorhanden war, ein Niederschlag von Chlorsilber.

Berthelot macht nun darauf aufmerksam, dass auch bei Abwesenheit von Chlor (oder auch Brom und Jod) ein solcher weisser Niederschlag entstehen könne durch die Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure oder von Acetylen auf die Silberlösung und er weist darauf hin, dass diese beiden Körper beim Erhitzen des Gasstromes sich ganz leicht bilden können. Einer Verwechslung von Chlorsilber und Acetylensilber kann man einfach dadurch vorbeugen, dass man die Silberlösung

*) Recueil des trav. chim. des Pays-Bas **1**, 224; Chem. Centralblatt [3. F.] **14**, 72.

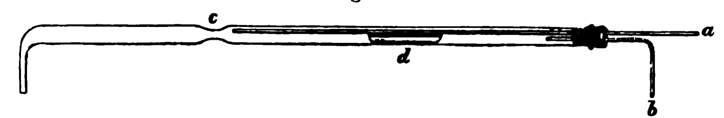
) Annales de chimie et de physique [5. sér.] **27, 227.

mit Salpetersäure stark sauer macht, eine Verwechslung mit Cyansilber kann diese Maassregel natürlich nicht verhindern.

Berthelot schlägt als einfachstes Mittel das Chlor sicher zu erkennen vor, die Gase nach dem Glühen in eine ziemlich grosse Menge Wasser zu leiten und dieses dann einige Zeit zu kochen, wobei die Blausäure und das Acetylen entweichen, während bei hinreichender Verdünnung Salzsäure nicht weggeht. Erhält man demnach auch nach einigem Kochen durch Silberlösung einen Niederschlag, so beweist derselbe die Anwesenheit von Chlor.

Die Sauer'sche Methode der Schwefelbestimmung *) hat W. G. Mixter **) geprüft, mit der von ihm früher angegebenen ***) verglichen und in einigen Punkten etwas abgeändert. Zunächst ersetzt er die von Sauer zur Behandlung flüchtiger Körper angegebene Form des Apparates durch die in Fig. 49 veranschaulichte, weil er befürchtet,

Fig. 49.



dass der am Ausgangsende des Sauer'schen Apparates befindliche, doppelt durchbohrte Stopfen etwas Wasser und durch dessen Vermittlung etwas Schwefelsäure zurückhalten könne.

Mixter verbindet die Röhre a mit dem Sauerstoffgasometer, b mit dem Kohlensäureapparat und verfährt ganz wie Sauer, nur lässt er auch während des Verbrennens durch b stets einen ganz schwachen Kohlensäurestrom eintreten. Sind alle flüchtigen Substanzen verbrannt, so verbindet Mixter a mit dem Kohlensäureapparat und b mit dem Sauerstoffgasometer und verbrennt den im Schiffchen d zurückgebliebenen Rest der Substanz, indem er nun durch a einen ganz schwachen Kohlensäurestrom, durch b einen stärkeren Sauerstoffstrom leitet.

Da Mixter beobachtete, dass selbst bei Anwendung von 2 U-förmigen, mit Bromsalzsäure gefüllten Röhren sich eine kleine Wolke aus denselben verflüchtigte, so verband er die zweite Absorptionsröhre mit einer etwa 8 *l* fassenden Flasche, auf deren Boden das Verbindungs-

*) Diese Zeitschrift **12**, 32.

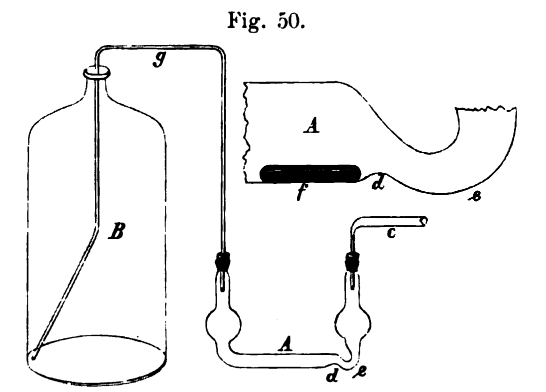
) American chemical Journal **2, Nr. 6. — Chem. News **46**, 217. — Vom Verfasser eingesandt.

***) Vergl. diese Zeitschrift **12**, 212.

rohr führte. Die Nebel erhoben sich darin nie höher als bis zur Mitte und condensirten sich demnach völlig in der Flasche. Wenn man die Flasche ausspülte, erhielt man immer eine, wenn auch nur geringe Menge von Schwefelsäure in dem Waschwasser. Mixter hält daher die Anfügung einer derartigen Flasche, in die man zweckmässig eine kleine Menge Wasser bringt, für unbedingt nöthig: dieselbe könnte zwar vielleicht etwas kleiner sein, bei der von dem Verfasser gewählten Grösse bietet sie aber zugleich den Vortheil, dass sich keine belästigenden Bromdämpfe in den Arbeitsraum verbreiten.

Weiter versuchte Mixter, ob sich nicht die Auflösung von Brom in Salzsäure durch Bromwasser ersetzen liesse, damit man nicht genöthigt wäre, die grosse Menge von Salzsäure, die ja die Genauigkeit der Schwefelsäurebestimmung beeinträchtigt, zu verjagen. Um in Form von Bromwasser doch eine hihreichende Menge von Brom anwenden zu können, brachte er in die Absorptionsröhre ein wenig freies Brom, welches sich in dem Maasse löste, als das vorher gelöste zur Oxydation der schwefligen Säure verbraucht wurde. Um die Auflösung dieses Broms sicher herbeizuführen, brachte Mixter das Brom mit dem Bromwasser in eine Absorptionsröhre von der in Figur 50 gezeichneten Form und zwar das Brom speciell an die (in der vergrösserten Figur bezeichnete) Stelle f.

Fig. 50.



Zeigt während der Analyse die hellere Farbe des Bromwassers an, dass mehr Brom verbraucht worden ist, als sich neu gelöst hat, so neigt man das Rohr A auf kurze Zeit in der Weise, dass das Brom nach d hinläuft. Die von e nach A einströmenden Gase müssen dann durch das Brom selbst hindurchglucken und vertheilen es so in der ganzen Flüssigkeit. Fig. 50 zeigt ausserdem die Verbindung des Absorptionsrohres A mit dem Verbrennungsrohr c und der grossen Flasche B, in welcher g unter etwas Wasser mündet.

Bezüglich der gegenseitigen Vorzüge und Nachtheile der modi-

ficirten Sauer'schen und der älteren Mixter'schen Methode bemerkt der Verfasser, dass erstere, wenn man im Besitz eines Verbrennungsofens ist, sich durch grössere Einfachheit und eine geringere Anzahl von Verbindungsstellen im Apparate auszeichnet, dass sie dagegen die doppelte bis dreifache Zeit und, um bei flüchtigen Substanzen völlige Verbrennung herbeizuführen, eine grössere Sorgfalt erfordert als seine ältere Methode.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber Zuckerbestimmung, namentlich über die Bestimmung mehrerer Zuckerarten neben einander, oder neben anderen Kohlenhydraten. Um in einem mehr oder weniger verunreinigten Rohrzucker oder auch in irgend einem Producte der Rohrzuckerfabrikation den wahren Gehalt an Rohrzucker festzustellen, hat Clerget*) schon vor längerer Zeit empfohlen, die zu prüfende Substanz erst so zu polarisiren, dann eine Probe derselben durch Erhitzen mit Salzsäure zu invertiren und dann wieder zu polarisiren. Die Differenz der beobachteten Drehungen ermöglicht nun unter Berücksichtigung der Temperatur den wirklichen Gehalt an Rohrzucker zu ermitteln. Clerget hat für die Berechnung eine unten näher besprochene Formel angegeben.

Ueber diese Methode sind neuerdings verschiedene Abhandlungen publicirt worden.

J. H. Tucker**) zieht die allgemeine Anwendbarkeit der Methode in Zweifel und hält sie nur für richtig, wenn ausser Rohrzucker nur noch Invertzucker vorhanden ist.

Dem gegenüber ist zunächst eine Abhandlung von H. Reichhardt und C. Bittmann***) zu erwähnen. In derselben theilen die Verfasser eine ganze Anzahl von Bestimmungen mit, welche sie nach diesem Princip ausgeführt haben, und deren Resultate alle innerhalb der für praktische Bestimmungen zulässigen Fehlergrenzen liegen.

Die Verfasser empfehlen die Methode namentlich zur Bestimmung des Rohrzuckers in weniger reinen Fabrikationsproducten (Melasse, Füllmasse), da diese nach den Beobachtungen der beiden Autoren ein stark rechtsdrehendes Kohlenhydrat enthalten, welches die Anwendung der gewöhnlichen Polarisationsmethode ausschliesst. Bemerkenswerth

*) Annales de chimie et de physique [3. sér.] **26**, 175.

) Chem. News **45, 86.

***) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie 1882, p. 764.

ist namentlich noch die Mittheilung, dass man nach dem Inve
die Entfärbung der Lösung nicht durch Bleiessig bewirken darf, so
sich dazu am besten der Knochenkohle bedient. Der Bleiessig
nämlich auf die Drehung einer invertirten Zuckerlösung einen
grossen Einfluss aus, so dass die Verfasser, wenn sie reine Rohrzu
lösungen nach der Inversion vor dem Polarisiren mit Bleiessig
handelten, ganz unglaublich falsche Zahlen erhielten.

P. Casamajor*) hat speciell in Entgegnung der oben erwäl
Tucker'schen Abhandlung eine theoretische Begründung der
versionsmethode und der Clerget'schen Reductionsformel geg
und dabei auch die Bedingungen für die Anwendbarkeit der Met
festgestellt. Daraus ergibt sich, dass es ganz gleichgültig ist, ob a
Rohrzucker und Invertzucker noch andere rechts- oder linksdreh
oder auch optisch inactive Substanzen vorhanden sind, wenn nur
genommen werden kann, dass bei der nach dem Invertiren vo
nommenen Polarisation die Veränderung des Drehungsvermögens a
auf den Uebergang von Rohrzucker in Invertzucker zurückzuführen
Diese Annahme kann man nur dann machen, wenn durch das
Invertiren des Rohrzuckers nöthige Erwärmen mit Salzsäure keine
sonst noch vorhandenen Substanzen eine Aenderung ihres Drehu
vermögens erleidet. **)

Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, lässt sich die Rohrzu
menge aus der Differenz der Drehungen in folgender Weise berech
Bezeichnet man mit D die Gesammtdrehung bei der anfänglichen
larisation, mit D_1 die Gesammtdrehung nach der Inversion, mit R
durch den Rohrzucker, mit — J die durch den von vornherein
handenen Invertzucker, mit G die durch sämmtliche anderen re
drehenden Körper, mit — H die durch sämmtliche anderen l
drehenden Körper und mit — i die durch den aus Rohrzucker
standenen Invertzucker veranlasste Drehung, so ist

$$D = R + G - J - H$$

und $$D_1 = G - J - H - i,$$

folglich ist die Differenz $D - D_1 = R + i$.

*) Chem. News 45, 150.

**) Es ist deshalb auch nothwendig, die beiden Polarisationen unter
lichst gleichen Temperatur- und Verdünnungsverhältnissen vorzunehmen, (
das Drehungsvermögen vieler Substanzen, so z. B. des in diesen Fällen fast
vorhandenen Invertzuckers, sich mit diesen äusseren Verhältnissen erhe
ändert. W. F.

Es drückt dies nichts anderes aus, als dass, wenn alle anderen in D und D_1 enthaltenen Grössen sich gleich bleiben, die Differenz zwischen D und D_1 eben einfach die Differenz von R und — i, d. h. R + i sein muss. Da man nun weiss, dass eine Menge von Rohrzucker, welche eine Drehung = + 100° hervorruft, beim Invertiren eine Quantität Invertzucker liefert, welche bei einer Temperatur von 0° eine Drehung = — 44° bewirkt, so besteht zwischen R und R + i das Verhältniss 100 : 144.

Demnach, da $D - D_1 = R + i$ ist, so ist $R : D - D_1 = 100 : 144$ oder

$$R = \frac{100\,(D - D_1)}{144}.$$

Man findet auf diese Weise die ursprünglich durch den Rohrzucker hervorgerufene Drehung und kann hieraus in bekannter Weise dessen Menge ermitteln. *)

Diese Formel bedarf aber noch einer Vervollständigung, weil das Drehungsvermögen des Invertzuckers sich mit der Temperatur ändert. Dasselbe nimmt nämlich für die Invertzuckermenge, welche bei 0° C. — 44° dreht, jedesmal bei einer Temperaturzunahme um 1° C. um 2° (Drehung) ab. Wird demnach die letzte Polarisation nicht bei 0°, sondern bei t° ausgeführt, so wird die Formel zu:

$$R = \frac{100\,(D - D_1)}{144 - \frac{t}{2}}. \text{ **)}$$

Man muss demnach, um R zu erhalten, die beobachtete Differenz $D - D_1$ mit dem Factor $\frac{100}{144 - \frac{t}{2}}$ multipliciren. Um diesen Factor nicht jedesmal neu ausrechnen zu müssen, hat Casamajor ***) diese Factoren für die Temperaturen von 10 — 40° Celsius ausgerechnet und in folgender Tabelle zusammengestellt.

*) Respective man kennt sie direct in Procenten der angewandten Substanz, wenn man einen der gebräuchlichen mit Procentscala versehenen Apparate und die entsprechende Normalmenge angewandt hat.

**) In dieser Form hat sie schon Clerget angegeben.

***) Chem. News **44**, 218.

⁰ C.	Factor.	⁰ C.	Factor.
10	0,719	26	0,763
11	0,722	27	0,766
12	0,724	28	0,768
13	0,727	29	0,771
14	0,730	30	0,774
15	0,732	31	0,777
16	0,735	32	0,780
17	0,738	33	0,784
18	0,740	34	0,787
19	0,743	35	0,790
20	0,746	36	0,793
21	0,749	37	0,796
22	0,752	38	0,800
23	0,754	39	0,803
24	0,757	40	0,806
25	0,760		

Man hat nun vielfach die Clerget'sche Formel auch benutzt, um einer Lösung, welche ausser Rohrzucker nur noch Invertzucker enthält, Menge beider Zuckerarten zu bestimmen, indem man ja natürlich, w man die Drehung R nach derselben ermittelt hat, in der Differ D — R die durch den anfänglich vorhandenen Invertzucker verursac Drehung hat. Will man aus derselben die Menge des vorhande Invertzuckers finden, so muss man natürlich auch die Temperatur rücksichtigen.

Nimmt man in irgend einem Falle, also auch wenn nur Rohrzuc und Invertzucker vorhanden sind, nicht beide Polarisationen bei d selben Temperatur vor, so wird natürlich die Formel nicht mehr wendbar.

Man kann jedoch, wie Karl Zulkowsky*) gezeigt hat, für speciellen Fall, dass nur diese beiden Zuckerarten vorliegen, auch verschiedenen Temperaturen polarisiren und doch die Mengen bei Substanzen aus den abgelesenen Drehungen finden, indem man folge Formeln benutzt.

Bezeichnet D die Drehung der Lösung vor der Inversion bei ei Temperatur t; D_1 die Drehung nach dem Invertiren bei der Tempera

*) Berichte der österreichischen Gesellsch. z. Förder. der chem. Indus II, 1883. Vom Verfasser eingesandt.

t_1; S die Menge Rohrzucker in 100 *cc* Lösung; s die Menge Rohrzucker, welche in 100 *cc* aufgelöst einem Saccharimetergrad entspricht; J die Menge Invertzucker in 100 *cc* der fraglichen Lösung; i die Menge Invertzucker, welche in 100 *cc* gelöst bei t^0 einem Saccharimetergrad entspricht und endlich i_1 die Menge Invertzucker, die in 100 *cc* gelöst bei t_1^0 einem Saccharimetergrad entspricht, so ist

$$D = \frac{S}{s} - \frac{J}{i}$$

und da ein Theil Rohrzucker 1,053 Theile Invertzucker liefert;

$$D_1 = \frac{1,053\ S + J}{i_1}.$$

Daraus ergibt sich S und J folgendermaassen:

$$S = \frac{s\,(i\,D + i_1\,D_1)}{i + 1,053\ s}$$

$$J = i_1\,D_1 - 1,053\ S.$$

Um nun die Procentzahlen für S und J zu erhalten, muss man für jedes Instrument die erforderliche Einwage anwenden und kennt ja dann den Werth für s.*)

Der Werth für i respective i_1 lässt sich mit Hülfe der Clerget'schen Formel aus der Menge Invertzucker, die — in 100 *cc* aufgelöst — bei 0^0 einen Saccharimetergrad dreht, berechnen. Nachstehende, von Zulkowsky auf diese Weise berechnete Tabelle gibt an, welche Werthe für i respective i_1 in die obigen Formeln einzusetzen sind, wenn die Temperatur zwischen 15 und 22^0 beträgt.

Beobachtungs-temperatur in Graden Celsius.	Gewichtsmenge Invertzucker, welche zu 100 *cc* aufgelöst eine Drehung von 1^0 bewirkt, bei dem Instrument von:	
	Soleil	Ventzke	Wild (Winkelgrade)
15	0,4706	0,7506	2,1676
16	0,4772	0,7612	2,1983
17	0,4839	0,7719	2,2292
17,5	0,4875	0,7776	2,2456
18	0,4910	0,7832	2,2616
19	0,4981	0,7945	2,2944
20	0,5056	0,8064	2,3287
21	0,5133	0,8187	2,3642
22	0,5210	0,8311	2,3992

*) Bei dem Apparat von Soleil und einer Einwage von 16,35 *g* ist

Statt durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, wobei imme die Gefahr nahe liegt, dass auch die anderen Körper eine Verände erleiden (z. B. Dextrin in Traubenzucker verwandelt wird) bewirk Kjeldahl*) die Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker d das Invertin, das invertirende Ferment der Hefe, über dessen wirkung auf Zucker und andere Kohlenhydrate der Verfasser ausl liche Studien gemacht hat. Das Invertin wurde dabei entweder in F eines wässrigen Auszugs der zuvor gut ausgewaschenen Hefe angewa oder es wurde eine Mischung von (ausgewaschener) Hefe mit e einer alkoholischen Lösung von Thymol benutzt. Das Thymol nämlich die Eigenschaft, die Gährungserregung der Hefe vollständi verhindern, während es auf die Wirkung des Invertins ganz ohne fluss ist.

Das Invertin verwandelt, ohne auf die anderen Kohlenhydrat einzuwirken, den Rohrzucker leicht und vollständig in Invertzucker; die günstigste Temperatur ist zwischen 52 und 56°. Die Gegen der Alkali- und Quecksilbersalze beeinträchtigt die Wirkung des vertins erheblich, Säuren erhöhen, wenn sie in geringer Menge handen sind, die Wirkung; in etwas grösserer Menge schwächen dieselbe; bei Anwesenheit noch grösserer Mengen tritt durch die I wirkung der Säuren selbst eine stärkere Inversion ein. Um nun Hülfe des Invertins eine Bestimmung von Rohrzucker vorzunehn verfährt Kjeldahl folgendermaassen.

Man bestimmt zunächst von der betreffenden Lösung die Dreh (α) und das Reductionsvermögen (S), versetzt dann ein bestimmtes lumen, z. B. 50 cc, mit einigen Cubikcentimetern einer concentri Invertinlösung†) und setzt die Flüssigkeit 24 Stunden lang einer T

s = 0,1635. Bei dem Apparat von Ventzke und einer Einwage von 26,0 ist s = 0,26048. Bei dem Wild'schen Apparat mit Gradscala und einer I wage von 25,093 ist s = 0,7528.

*) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 3. Heft, Kopenhagen 1 p. 339 respective p. 189; vom Verfasser eingesandt.

**) Mit Ausnahme einiger ganz unwichtigen wird nur noch die Synanth durch das Invertin umgewandelt, worauf unten nochmals Rücksicht gen men wird.

***) Diese Eigenschaft des Invertins, nur den Rohrzucker umzuwandeln nicht auf Maltose oder Stärke einzuwirken, ist auch von Bourquelot (Jo de Pharm. et de chim. [5.] **7**, 131; durch Chem. Centralblatt [3. F.] **14**, neuerdings bestätigt worden.

†) Hefeauszug oder auch Mischung von Hefe mit Thymol.

peratur von etwa 52° aus. Dann bringt man die Flüssigkeit auf 100 *cc*, filtrirt, bestimmt wieder die Drehung (bei 20° C.) und das Reductionsvermögen und bezieht diese Werthe auf das ursprünglich angewandte Flüssigkeitsvolum, man erhält so (α') und (S'). Sowohl aus der Differenz $\alpha - \alpha'$, als auch aus S' — S kann man nun die Menge des Rohrzuckers ableiten. Denn es entsteht aus 1 % Rohrzucker von der specifischen Drehung $[\alpha]_D = 66,6$ und dem Reductionsvermögen 0, immer 1,05 % Invertzucker, dessen specifische Drehung bei 20° C. $[\alpha]_D = -21,5^0$ beträgt und welcher Fehling'sche Lösung reducirt.

Es muss demnach für je 1 % Rohrzucker, welches vorhanden war, die Differenz des Rotationsvermögens $\alpha - \alpha'$ sein $= 0,666 + 0,215 . 1,05 = 0,892^0$. Die Differenz in dem Reductionsvermögen ergibt für je 1 % Rohrzucker 1,05 % durch Titriren gefundenen Invertzucker. Demnach ist S' — S für je 1 % = 1,05 %. Dividirt man also die Differenz der Drehungen mit 0,892, oder die Differenz der durch Titriren gefundenen Werthe mit 1,05, so erhält man in beiden Fällen die vorhandene Rohrzuckermenge.*)

Auf diese Weise führte der Verfasser z. B. in folgender Lösung die Bestimmung des Rohrzuckers aus: 100 *cc* der Lösung enthielten 5 *g* Maltose, 5 *g* Dextrose, 5 *g* Invertzucker 5 *g* Dextrin, 1 *g* Inulin und 1 *g* Rohrzucker. Er erhielt folgende Werthe:

$\alpha = 18,04^0$; S = 13,47 %.**)
$\alpha' = 17,18^0$; S' = 14,62 %.

$\alpha - \alpha' = 0,86^0$ ergibt 0,96 %.
S' — S = 1,11 % « 1,06 %.
Mittel = 1,01 % Rohrzucker.

Der Verfasser empfiehlt immer auch nebenher einen ebensolchen Versuch mit »passivem« Invertin zu machen, d. h. einer Invertinlösung der gleichen Art wie im Hauptversuch, die aber zuvor einige Zeit auf 100° erhitzt war und so ihre invertirende Wirkung verloren hat. Die etwa durch das passive Invertin hervorgebrachten Veränderungen wären von den überhaupt beobachteten in Abzug zu bringen.

*) Das Verhältniss $\alpha - \alpha' : S' - S$ muss, wenn ausser Rohrzucker nichts anderes durch das Invertin verändert wurde, $= \frac{0,892}{1,05} = 0,850$ sein, während dies Verhältniss bei der oben erwähnten Synanthrose nur 0,446 ist, so dass man hierdurch leicht auf deren Anwesenheit aufmerksam wird.

**) Als Invertzucker berechnet.

Der Verfasser macht noch darauf aufmerksam, dass bei der lyse von Pflanzenstoffen oft eine Ausfällung mit Bleiessig nöthig dass man aber dann einen grossen Ueberschuss dieses Reagens' vermeiden müsse, weil es unter anderem auf das Rotationsvermögen Lävulose einwirkt. Doch kann man durch Ansäuern diesem F wieder abhelfen.*)

Bezüglich der sehr interessanten Untersuchungen über den F zuckergehalt der Gerste und des Malzes, welche der Verfasser mit I seiner Methode ausgeführt hat, muss ich auf das Original verweise

Bei den Bestimmungen nach der Kjeldahl'schen Methode. sich auf die Anwendung der Fehling'schen Lösung gründen, vorausgesetzt, dass der Rohrzucker auf dieselbe eine merkliche r cirende Wirkung nicht ausübe.

Diese Annahme ist, wie Soxhlet**) gezeigt hat, vollkommen lässig, wenn man in der von ihm angegebenen Art mit Fehling's Lösung titrirt. Denn obgleich bekanntlich der Rohrzucker bei läng Einwirkung auf Fehling'sche Lösung dieselbe ganz merklich redu so kann er unter diesen speciellen Verhältnissen eine derartige Wirk nicht ausüben, da gar nicht mehr Kupferlösung angewandt wird, der Menge der eigentlich reducirenden Zuckerarten entspricht, und die Reduction derselben in sehr kurzer Zeit vollendet ist.

E. Meissl***) hat speciell bei dem Invertzucker den Einfluss gleichzeitig vorhandenem Rohrzucker auf das Reductionsvermögen n studirt und gefunden, dass wenn die Kupferlösung im Ueberschuss gewandt wird der Rohrzucker selbst bei einer Kochdauer von nur Minuten eine ganz merkliche Vermehrung des reducirten Kupferoxy bewirkt; wenn man dagegen genau nach Soxhlet verfährt, also e Kupferüberschuss vermeidet, so wird durch den Rohrzucker keine F ling'sche Lösung verbraucht.

Diese Versuche bestätigen also die Angabe Soxhlet's, dass s Titrirmethode auch bei Gegenwart von Rohrzucker anwendbar bl vollkommen, was Meissl†) neuerdings nochmals betont um eine

---

*) Vergl. auch oben (p. 584) die Angaben von Reichardt und Bittm

) Vergl. diese Zeitschrift **20, 446.

***) Zeitschrift d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1879, 1034. — Vergl. diese Zeitschrift **20**, 446.

†) Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Monarchie **21**, Juniheft 1883; vom Verfasser eingesandt.

gabe von Zulkowsky *) zu berichtigen, welcher irrthümlicher Weise mitgetheilt hatte, Meissl's Versuche ständen im Widerspruch zu der Angabe Soxhlet's.

Will man aber den Invertzucker nach dem Märcker'schen Princip **) gewichtsanalytisch bestimmen, so muss der Einfluss des Rohrzuckers berücksichtigt werden. Dieser Einfluss ist nun aber nicht ein für allemal gleich, sondern er ist abhängig von dem Mengenverhältniss, in dem Rohrzucker und Invertzucker zu einander stehen. Meissl hat deshalb für drei verschiedene Verhältnisse beider Zuckerarten festgestellt, welche Mengen von Invertzucker den gewogenen Kupfermengen entsprechen. Diese Zahlen finden sich mit den für reinen Invertzucker ermittelten zusammen in folgender Tabelle aufgeführt.

Milligramme Invertzucker	245	225	200	175	150	125	100	75	50	
Milligramme reducirtes Kupfer	428,2	400,1	360,3	318,9	276,8	233,2	188,9	142,9	96,0	Reiner Invertzucker
	436,1	409,2	371,1	327,8	284,0	238,2	192,7	146,0	98,0	90 % Rohrzucker 10 % Invertzucker
	439,7	420,1	379,3	337,0	293,4	249,0	203,3	153,6	103,2	95 % Rohrzucker 5 % Invertzucker
	—	—	417,3	370,8	323,6	277,5	230,0	182,0	131,5	99 % Rohrzucker 1 % Invertzucker

Stehen die beiden Zuckerarten in einem Verhältniss, was zwischen den aufgeführten liegt, so muss man die Werthe durch eine Interpolationsrechnung ermitteln, wozu Meissl in seiner neueren Abhandlung nochmals ausführliche Anleitung gibt. Karl Zulkowsky ***)

*) Berichte d. österr. Gesellsch. z. Förder. d. chem. Industr. No. II 1883; vom Verfasser eingesandt.

) Vergl. diese Zeitschrift **18, 349; **20**, 433; **22**, 448. — Eine derartige Bestimmung kann der ganzen Sachlage nach aber immer nur mit solchen Lösungen ausgeführt werden, die nicht mehr als einen reducirenden Körper enthalten, ist also bei der Kjeldahl'schen Methode an und für sich ausgeschlossen.

***) A. a. O.

hat, um diese Interpolatationsrechnung nicht in jedem Fall von ne ausführen zu müssen, auf Grund der Meissl'schen Versuche aus lichere Tabellen berechnet. Ich muss jedoch auf eine Wiedergabe selben verzichten und muss mich ebenso auch betreffs der neueren handlung Meissl's mit dem Hinweis auf das Original begnügen.

Der gewichtsanalytische Weg hat nämlich die Schattenseite, dass ehe man die Tabellen benutzen kann, erst das Verhältniss von Rohr- Invertzucker kennen muss, und dass man zu diesem Zwecke erstens Polarisation des Gemisches bestimmen und zweitens nach Zulkow einen besonderen annähernden Vorversuch zur Ermittelung des Inv zuckers mit Fehling'scher Lösung machen, oder wenigstens Meissl aus dem eigentlichen Versuch eine ungefähre Berechnung Invertzuckermenge anstellen muss. Ist die Invertzuckermenge dem R zucker gegenüber nur eine sehr geringe, so lässt sich nach Meissl gewichtsanalytische Methode überhaupt nicht mehr anwenden.

Es geht daraus hervor, dass sich diese Methode nur für speci Fälle gut eignet, während man für gewöhnlich besser die Soxhlet's Titrirmethode anwendet, oder die Polarisation vor und nach dem In tiren bestimmt und wie oben angegeben daraus den Invertzucker fin

Auf eine Arbeit von Eug. Lebaigue*) über die Bestimm der Zuckerarten mit Hülfe des polarisirten Lichtes, worin er nach weisen sucht, dass die bisher allgemein angenommene Zahl für specifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers falsch sei und eine Abhandlung von Henry Gal,**) worin die Unrichtigkeit der sicht Lebaigue's nachgewiesen wird, kann ich hier nur hinweise

Zur Bestimmung der Dextrose, der Maltose und Dextrins im Stärkezucker hat Harvey W. Wiley***) Methode angegeben, bei der aber vorausgesetzt wird, dass ausser drei genannten Körpern kein optisch activer, oder Fehling'sche sung reducirender Körper vorhanden ist.

Man bestimmt nach diesem Vorschlage 1) die Gesammtdreh 2) die Gesammtwirkung gegen Fehling'sche Lösung, 3) die Dreh welche die Flüssigkeit zeigt, nachdem man mit Hülfe von Quecksil cyanid die Dextrose und Maltose reducirt hat.

---

*) Moniteur scientifique [3. sér.] **12**, 1107.

) Moniteur scientifique [3. sér.] **12, 1201.

***) Chem. News **46**, 175.

Dieser letzte Werth ist die durch das Dextrin allein verursachte Drehung. Es lässt sich daraus direct dessen Menge finden. Die Differenz der Gesammtdrehung und der durch das Dextrin verursachten Drehung ist die durch Maltose und Dextrose hervorgerufene Drehung.

Aus dieser Grösse zusammen mit der ebenfalls nur durch diese beiden Körper bedingten Einwirkung auf Fehling'sche Lösung lässt sich nun folgendermaassen die Menge von Dextrose und Maltose berechnen.

Bezeichnet man die vorhandene Menge von Dextrose mit d, die Menge der Maltose mit m, die reducirende Wirkung, ausgerechnet auf Procente Dextrose, mit R, so ist, da Maltose nur eine Reductionskraft hat, die sich zu der der Dextrose verhält wie 0,62 : 1,

1) $$R = d + 0{,}62\ m.$$

Bezeichnet man die Gesammtdrehung mit P, die durch das Dextrin allein hervorgerufene mit P', die Menge des Dextrins mit d', so ist, da das specifische Drehungsvermögen für Dextrose = 52, für Maltose = 139 und für Dextrin = 193 ist,

2) $$P = 52\ d + 139\ m + 193\ d'$$

3) $$P' = 193\ d'$$

4) $$P - P' = 52\ d + 139\ m.$$

Aus Gleichung 1 und 4 ergibt sich

$$m = \frac{P - P' - 52\ R}{106{,}76}$$

$$d = R - 0{,}62\ m.$$

Die Methode wird mit den Fehlern derartiger indirecter Bestimmungen, bei denen kleine Beobachtungsdifferenzen schliesslich grosse Fehler bewirken, behaftet sein und es kann bei derselben die Reductionswirkung gegen Fehling'sche Lösung natürlich nicht völlig mit allen Vorsichtsmaassregeln der Soxhlet'schen Methode ausgeführt werden, weil dazu eben eine Lösung nöthig ist, die nur eine bekannte Zuckerart enthält, doch wird sie wohl für praktische Zwecke hinreichende Resultate liefern können.

Ueber die Elementarzusammensetzung und die quantitative Bestimmung der Reisstärke hat F. Salomon*) Mittheilungen gemacht. Dieselben schliessen sich in jeder Hinsicht an die Arbeit desselben Verfassers über Kartoffelstärke an, über welche ich in dieser Zeitschrift

*) Journal für praktische Chemie [N. F.] **26**, 324.

22, 111 berichtet habe.*) Bei der Anwendung der dort erwäh Methode auf Reis- und Weizenstärke fand Salomon Abweichungen Verhalten dieser Stärkearten. Er veranlasste daraufhin Schulze genaueren Untersuchungen über die Weizenstärke, während er über Reisstärke selbst Studien anstellte. Die Resultate der letzteren im wesentlichen folgende:

Wenn man nach der Vorschrift von Sachsse **) Reisstärke Dextrose überführt und die Menge der letzteren mit Fehling's Lösung nach der Allihn'schen Methode bestimmt, so findet man n wie bei der Kartoffelstärke für je 100 Gewichtstheile Stärke 111 Theile Dextrose, sondern nur 106,95.***) Es entspricht diese Menge genau derjenigen, welche sich bilden müsste, wenn die Reisstärke Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{16}$ hätte, und die Bildung des Zuckers dar in der durch folgende Gleichung veranschaulichten Weise verliefe:

$$C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O = 3C_6H_{12}O_6.$$

Salomon hält jedoch die Annahme, dass der Reisstärke facti diese Zusammensetzung zukomme, nicht für gerechtfertigt, sondern ist der Ansicht, dass die Reis- und die Kartoffelstärke ganz gleich sammengesetzt sind, dass jedoch die erstere beim Erhitzen mit v dünnten Säuren zwar völlig gelöst, aber dabei nicht ganz und in Traubenzucker übergeführt werde, sondern zum Theil in and Fehling'sche Lösung nicht reducirende Körper übergehe.†) Er schli dies daraus, dass das specifische Gewicht und auch das Drehungsv mögen einer Flüssigkeit, die durch Erhitzen einer gewissen Menge R stärke mit ganz verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde, genau ebe gross waren, als sie bei Anwendung der gleichen Menge Kartoffelstä hätten sein müssen. Demnach ist sowohl das specifische Gewicht, auch das Drehungsvermögen grösser als der vorhandenen Menge Dext entspricht, was eben nur in der Bildung anderer, optisch activer a nicht reducirender Körper seinen Grund haben kann. Es bleibt noch abzuwarten, ob das Verhältniss von Traubenzucker zu diesen

*) Vergl. auch ausserdem diese Zeitschrift **22**, 453.

) Vergl. diese Zeitschrift **17, 231.

***) Mittel zweier Versuchsreihen mit verschiedenem Material.

†) Auch Sachsse fand schon aus den verschiedenen Werthen, die er der Titrirung derartiger Flüssigkeiten mit Kupfer- und Quecksilberlösung erh dass sich bei Reisstärke neben Dextrose noch andere, Fehling'sche Lö nicht reducirende Körper bilden.

deren Körpern ein so constantes ist, dass man immer für 100 Stärke 106,95 Dextrose erhält, da man dann ja natürlich doch nach der obigen Methode Bestimmungen ausführen könnte.

Zur Bestimmung des Gerbstoffs hat Ferd. Simand in mehreren Abhandlungen vervollkommnete Methoden angegeben.

Bei der »verbesserten Löwenthal'schen« Methode *) fand Simand**), dass sich bei Bestimmungen des Gerbstoffs in demselben Material Differenzen ergaben, die nicht nur auf Operationsfehler zurückführbar waren, sondern auf eine Ursache schliessen liessen, die bei dem ganzen Princip der Methode gar nicht berücksichtigt war.

Bekanntlich titrirt Löwenthal die Gerbstofflösung unter Zusatz von Indigolösung mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, deren Wirkungswerth gegen Eisen oder Oxalsäure festgestellt ist, und deren Wirkungswerth gegen die Indigolösung gleichfalls bekannt ist. Dann fällt er in einer zweiten Portion mit Hülfe einer gesalzenen Leimlösung den Gerbstoff aus, filtrirt das Leimtannat ab und titrirt im Filtrat, wieder unter Zusatz von Indigolösung, mit Chamäleonlösung den sogenannten Nichtgerbstoff. Die Differenz der ersten und zweiten Titrirung gibt nach jedesmaligem Abzug der für Indigo verbrauchten Chamäleonlösung die der Gerbsäure entsprechende Menge übermangansaures Kali.

Dabei ist also vorausgesetzt, dass in dem Filtrat der Leimfällung nur der Nichtgerbstoff aus dem zu prüfenden Extract titrirt wird. Diese Bedingung würde nicht erfüllt sein, entweder wenn die Leimlösung selbst oxydirbare Substanzen enthielte, ***) oder wenn die Verbindung von Leim und Gerbstoff nicht völlig unlöslich wäre. Dies letztere ist nun nach Simand factisch der Fall, da sich auf andere Weise die von diesem Autor gemachten Beobachtungen nicht erklären lassen. Derselbe fand nämlich, dass wenn man in demselben Extract, aber bei verschiedener Verdünnung, mehrere Gerbstoffbestimmungen ausführt und auf Procente der ursprünglichen Substanz ausrechnet, die Resultate nicht übereinstimmen, sondern mit steigender Verdünnung

*) Diese Zeitschrift **16**, 33 und 201; auch **20**, 91. — Urtheile anderer Autoren über die Methode siehe diese Zeitschrift **18**, 112 und 115.

) Dingler's polyt. Journ. **244, 390.

***) Bei geeigneten Leimsorten ist diese Fehlerquelle vollständig zu vernachlässigen, man kann jedoch auch eventuell eine gewisse Correctur dafür anbringen. Vergl. Kathreiner diese Zeitschrift **18**, 114.

immer niedriger werden. Wendet man dagegen bei mehreren suchen gleich stark verdünnte Extracte an, so stimmen die Resı überein.

Es kommt das daher, dass sich etwas Leimtannat auflöst un Filtrat als Nichtgerbstoff mit titrirt wird. Bei gleicher Flüssigl menge und gleichem Säuregehalt derselben ist diese Menge immer g gross, unabhängig von der im ganzen vorhandenen Menge Gerl Für diesen Fehler kann man aber, gerade weil er bei stärkerer dünnung grösser ist als bei concentrirteren Lösungen, eine Corre anbringen, indem man die Menge Chamäleonlösung ermittelt, di jeder Titrirung des Filtrats für das gelöste Leimtannat verbraucht und die demnach von der für das Filtrat überhaupt verbrauchten zahl von Cubikcentimetern abzuziehen ist, um den wahren Verbı für Nichtgerbsäure zu finden. Es geschieht dies auf folgende

Bezeichnet man mit x die durch den Nichtgerbstoff brauchte Chamäleonmenge und mit y die dem gelösten Leimtannat sprechende Menge, so ist für die betreffende Concentration der sammtverbrauch an Chamäleon für das Filtrat $C = x + y$.

Nimmt man nun eine doppelt so verdünnte Probe, so muss, d jetzt im Filtrat nur die halbe Menge Nichtgerbstoff ist, auch d nur $\frac{1}{2}$ x gebraucht werden, die gelöste Leimtannatmenge ist sich g geblieben, verbraucht also y cc Chamäleonlösung. Der Verbrauch das Filtrat muss demnach hier sein

$$C^1 = \frac{1}{2} x + y.$$

Die Differenz der verbrauchten Chamäleonlösungen

$$C - C^1 \text{ ist demnach } \frac{1}{2} x;$$

setzt man dies in den Ausdruck für C^1 ein, so erhält man

$$C^1 = C - C^1 + y$$

oder

$$y = 2\,C^1 - C.$$

Wählt man Verdünnungen, die nicht im Verhältniss 1 : 2 ste so werden die Ausdrücke etwas andere, aber man kann immer ähnliche Weise die dem in Lösung befindlichen Leimtannat entsprech Menge Chamäleonlösung (y) berechnen.

Simand führt stets die Bestimmungen in möglichst vielen dünnungen aus und benutzt den Mittelwerth für y als Correctur,

der Procentzahl, welche man nach dem »verbesserten Löwenthal'schen Verfahren« erhält, noch hinzuzuaddiren ist, oder die von dem bisher für den Nichtgerbstoff erhaltenen Werthe abzuziehen ist. Da aber die Löslichkeit der Verbindung von Gerbstoff und Leim bei den verschiedenen Arten von Gerbstoff nicht gleich ist, und auch von der Concentration des angewandten sauren Wassers etc. abhängt, so muss man für jede auszuführende Bestimmung eine eigene Versuchsreihe zur Ermittelung der Correction ausführen und dabei genau darauf achten, dass sich ausser der Concentration der Gerbstofflösung nichts ändert.

Da dies immerhin ziemlich umständlich ist, so hat Simand*) vorgeschlagen, sich statt der gesalzenen Leimlösung eines anderen Fällungsmittels für den Gerbstoff zu bedienen.

Als derartige Fällungsmittel sind zu empfehlen: 1. die schon von Hammer und auch von Löwenthal zu gleichem Zwecke verwandte Hautblösse, 2. das leimgebende Gewebe der Knochen und 3. die sogenannten Hornschläuche.

Alle 3 Substanzen scheiden aus einer Lösung von Gerbstoff diesen auf sich ab, ohne dass etwas durch Chamäleon Oxydirbares in Lösung geht.**)

Obgleich man mit allen genannten Fällungsmitteln gleich genaue Bestimmungen ausführen kann, so gibt Simand doch den extrahirten Knochen und den Hornschläuchen den Vorzug vor der Blösse, weil dieselbe langsamer wirkt, weniger leicht zu erhalten ist, respective zu ihrer Herstellung im Kleinen viel Arbeit erfordert, und weil die Zerkleinerung derselben nur durch Hobeln oder Raspeln geschehen kann, was viel mühsamer und langwieriger ist als das bei Knochen und Hornschläuchen empfohlene Mahlen.

Ich will aus diesem Grunde hier nur die Art, wie Simand die Knochen und Hornschläuche vorbereitet, beschreiben, und verweise bezüglich der Bereitung der Hautblösse auf das Original.

Man verwendet Röhrenknochen, bei denen man die Gelenksenden entfernt hat und die von dem in der Höhlung befindlichen Mark befreit sind,

*) Dingler's polytechn. Journ. **246**, 133; vom Verf. eingesandt.

**) Ueberhaupt ist die Menge der Substanzen, welche beim Behandeln dieser Körper mit Wasser gelöst wird, sehr unbedeutend. Simand erhielt bei 48-stündigem Behandeln von je 10 *g* der Körper mit 200 *cc* Wasser und Eindampfen von je 100 *cc* der Filtrate folgende Rückstände: Bei Blösse 0,25 *g*, bei extrahirten Knochen 0,008 *g* und bei Hornschläuchen 0,004 *g*.

zerschlägt sie in Stücke und digerirt sie 2 Tage lang mit einer centigen Sodalösung. Hierauf bürstet man sie ab, wäscht sie w holt mit Wasser aus, wobei man jedesmal die Knochen einige St mit dem Wasser in Berührung lässt, zerschlägt sie in nussgrosse S und behandelt sie so lange mit verdünnter Salzsäure (1 *l* rohe liche Salzsäure in 8 *l* enthaltend), bis sie weich werden. H wascht man sie mit Wasser ziemlich aus, lässt sie noch nass eine kleine Mühle laufen und behandelt sie, um die letzten Rest Kalksalzen und Eisenoxyd zu entfernen, wiederholt mit ganz verdü Salzsäure (1 : 20). Schliesslich wascht man sie mit gewöhnlichem ser bis zum Aufhören der sauren Reaction, dann mit destill Wasser sehr gut aus, presst sie ab und trocknet sie.

Ebenso werden die Hornschläuche (der knochenartige, G führende Kern der Hörner vom Rind) von den Kalksalzen befreit.

Man wendet von diesen so vorbereiteten Substanzen auf 100 *cc* der Gerbsäurelösung, von der Concentration, welche auch wenthal anwendet, etwa 3 *g* extrahirte Knochen, resp. etwa 5 *g* l schläuche an und lässt unter öfterem Umschütteln 24 Stunden st Nun filtrirt man und titrirt im Filtrate*) den Nichtgerbstoff.

Die so erhaltenen Zahlen sind nach den angeführten Beisp constant und stimmen auch mit den Resultaten überein, die man Berücksichtigung der oben besprochenen Correctur mit der »verbess Löwenthal'schen Methode« erhält.

In einer dritten Abhandlung theilt Simand**) die Idee zu gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmung und die ersten Versuch praktischen Ausführung derselben mit. Die Bestimmung beruht da dass man einerseits durch Eindampfen einer gewissen Quantität Gerbmaterialauszug und Wägen des Rückstandes die Gesammtmeng gelösten Bestandtheile ermittelt und andererseits durch Ausfällen Gerbstoffs mit Hornschläuchen, Filtriren, Eindampfen des Filtrats Wägen des Rückstandes die Menge der ausser Gerbstoff noch handenen Körper bestimmt. Zieht man die letzte Zahl von der e ab, so ergibt die Differenz das Gewicht des Gerbstoffs.

Die Methode ist, wie Simand selbst angibt, für rasche Be

*) Wenn die Ausfällung nicht vollständig war, was man daran erk kann, dass ein Theilchen des Filtrates mit Leimlösung getrübt wird, so man es nochmals mit einer neuen Menge Knochen oder Hornschläuche dige

) Dingler's polytechn. Journ. **246, 41.

mungen gar nicht geeignet, aber sie gibt uns vielleicht ein Mittel an die Hand, diejenigen Werthe festzustellen, deren Kenntniss nothwendig wäre, um mit Hülfe der Löwenthal'schen Methode, resp. einer der oben beschriebenen Simand'schen Modificationen, statt relativen Zahlen absolute Zahlen bei den Bestimmungen der verschiedenen Gerbsäuren zu erhalten.

Bekanntlich enthalten die verschiedenen Gerbmaterialien verschiedene, im ganzen noch ziemlich wenig bekannte Gerbsäurearten, von denen jedoch so viel sicher ist, dass nicht gleiche Gewichtsmengen gleich viel Chamäleon reduciren. Ja es ist sogar noch für keine das Reductionsverhältniss mit absoluter Sicherheit festgestellt.

Für Galläpfelgerbsäure hat Neubauer*) gefunden, dass 41,57 Gewichtstheile so viel Chamäleon reduciren wie 63 Gewichtstheile krystallisirter Oxalsäure. Diese Zahl ist sowohl von Ulbricht**) als von Oser***) bestätigt, dagegen neuerdings von Councler und Schröder†) in Zweifel gezogen worden. Ausserdem liegt nur noch für Eichenrindengerbsäure eine Angabe von Oser††) vor, wonach von derselben zur Entfärbung der gleichen Chamäleonmenge fast genau 1,5 mal so viel Gewichtstheile nöthig sind als von Tannin.†††)

---

*) Diese Zeitschrift **10**, 3.

) Annalen der Oenologie **3, 63.

***) Sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der k. Akademie zu Wien **72**, 167.

†) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 274.

††) Sitzungsber. der Mathem.-Naturwissenschaftl. Klasse der k. Akademie in Wien **72**, 186.

†††) Diese Zahl, deren genauer Werth 62,32 entsprechend 63 Oxalsäure ist, hält jedoch Oser selbst noch keineswegs für richtig, ja er misst ihr noch so wenig Werth bei, dass er bei seinen Bestimmungen des Gerbstoffgehaltes der verschiedenen Theile des Eichbaumes seine Resultate nicht auf Grund derselben in Procenten Eichengerbsäure ausdrückt, sondern in Procenten Tannin. Er sagt sogar selbst in der nämlichen Abhandlung p. 168: „Es entspricht der Rest der verbrauchten Cubikcentimeter übermangansaures Kali dem Sauerstoffverbrauch der in der Lösung vorhandenen Gerbsäure, welcher nach dem oben aufgestellten Verhältniss leicht in den Tanninwerth oder, wenn später einmal die reine Rindengerbsäure bekannt sein wird, in den wirklichen Gehalt von Rindengerbsäure umgesetzt werden kann.“ Wenn daher in einigen neueren Büchern diese Verhältnisse als feststehende ohne alles weitere angegeben werden und wenn namentlich ganz willkürlich behauptet wird, dass z. B. die Kastaniengerbsäure dasselbe Reductionsverhältniss wie die Eichengerb-

Man kann demnach vor der Hand mit allen Methoden, die der Oxydation mit Chamäleon beruhen, noch keine absoluten Best mungen ausführen, sondern man erhält nur relative Zahlen, die ur einander, jedoch nur in so weit vergleichbar sind, als sie sich gleichartige Gerbmaterialien beziehen, während man nicht etwa Chamäleonverbrauch eines Eichenextractes mit dem eines Fichten- o Kastanienextractes vergleichen darf, um daraus einen Schluss auf gerbende Wirkung und den Handelswerth der Gerbmaterialien zu zieh

Simand beabsichtigt deshalb mit Hülfe seiner gewichtsanalytisc Methode, die Gewichtsmengen der in den verschiedenen Gerbmaterial vorkommenden Gerbsäuren zu bestimmen, welche gleich viel Chamäl reduciren, wie 63 Gewichtstheile Oxalsäure. Er hat eine vorläu Bestimmung mit Eichenrindengerbsäure gemacht, die ihm statt des Oser gefundenen Werthes 62,32 den Werth 60,11 gab.

Ob man, wenn man auch wirklich auf diese Weise die absolu Gewichtsmengen der einzelnen Gerbstoffe bestimmen kann, daraus ihren Handelswerth einen besseren Schluss ziehen kann, wie aus jetzigen Bestimmungen, bleibt zweifelhaft, da jedenfalls die gerbe Wirkung gleicher Gewichtstheile der verschiedenen Gerbstoffarten ni gleich gross ist.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und W. Lenz.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industr Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Zur Wasseranalyse. Die zur Härtebestimmung verwendete Seif lösung bereitet C. R. C. Tichborne *) indem er zu 5 *cc* Oelsäu und 50 *cc* Alkohol im Becherglase 2 Tropfen Phenolphtaleïn und viel titrirte Natronlauge gibt, bis die Mischung fleischfarbig geword

säure und z. B. die Fichtengerbsäure das nämliche Reductionsverhältniss wie Galläpfelgerbsäure habe, so entbehren derartige Angaben der thatsächlichen I gründung.

*) The Analyst 7, 198.

Die Lösung ist alsdann neutral. Ein weiterer Tropfen der Natronlösung verwandelt die Fleischfarbe in Magentaroth, und bei weiterem Zusatz wird die Flüssigkeit wieder farblos, sobald ein zweites Aequivalent Natron verbraucht ist. Ist die Hälfte dieses zweiten Aequivalentes Natron zugesetzt, so beginnt die Lösung sich zu verdicken, und nach vollständiger Zugabe desselben wird die Lösung zu einer festen Gallerte. Zur Anwendung zieht der Autor dieses letztere Salz vor, es schäumt besser, und die Lösung ist haltbarer. Welches Salz man aber auch darstellen möge, man verdünnt schliesslich auf das erforderliche Volumen mit Hülfe einer Mischung aus gleichen Theilen Alkohol und destillirtem Wasser.

Die von H. W. Langbeck*) angegebene Methode der alkalimetrischen Härtebestimmung mit Hülfe von $^1/_{100}$ Normalalkali, $^1/_{100}$ Normalessigsäure und Nitrophenol**) als Indicator kann hier, ebenso wie eine Modification der Bestimmung des Permanganatverbrauchs von Wasser nach Frank P. Perkins,***) nur erwähnt werden.

Untersuchung der Milch. Nach umfangreichen Versuchen von Louis Janke†) gibt das Eintrocknen von 10 *g* Milch ††) in einem circa 50 *cc* fassenden Hoffmeister'schen Schälchen bei 100° C. bis zum constanten Gewicht und Wägen nach völligem Erkalten im Exsiccator über Schwefelsäure eben so genaue Resultate für die Trockensubstanz, als das Trocknen derselben Menge mit 20 *g* Seesand. Durch Extraction des ohne oder mit Seesand erhaltenen Trockenrückstandes (welcher mit dem Schälchen zerrieben wird) im Soxhlet'schen Heber-Extractionsapparate erzielt man gewichtsanalytisch für den Fettgehalt Resultate, welche mit den nach Soxhlet's aräometrischer Methode †††) erhaltenen übereinstimmen. Bei Untersuchung von 147 Proben normaler Kuhmilch erhielt Janke für das specifische Gewicht bei 15° C. §) als

---

*) Chem. News **43**, 161.

) Diese Zeitschrift **21, 100.

***) The Analyst **7**, 66.

†) Repert. der analyt. Chemie **2**, 33.

††) welche nach Gerber und Radenhausen (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1879, 39) am besten mit Essigsäure oder Alkohol coagulirt werden. Vergl übrigens Th. Schuntz, Repert. d. analyt. Chemie **2**, 46.

†††) Diese Zeitschrift **20**, 452; **21**, 422.

§) ermittelt mit Hülfe des von Soxhlet angegebenen Aräometers mit weiter Scala.

niedrigste Zahl 1,0245, als höchste 1,0340, im Mittel 1,0297. ' fasser gibt an, dass in Bremen im Allgemeinen von der Marktm 11 % Trockensubstanz und 2,5 % Fettgehalt verlangt werden.] spricht eine Probe diesen Anforderungen nicht, so entscheidet die Un suchung einer authentischen Stallprobe, ob die Milch nur minderwer oder mit Wasser versetzt war. Zu berücksichtigen bleibt hierbei, nach Beobachtungen von P. Vieth*) beim Sauerwerden der Mi überhaupt bei Zersetzungen derselben, auch die Trockensubstanz vermindert, wahrscheinlich durch alkoholische Gährung. So nahm unzweckmässiger Aufbewahrung (in offenen Gefässen) in 2 Tagen Trockensubstanz bei 10—15° C. um 0,30 %, bei 19—21° C. 0,78 %; in 4 Tagen bei 10—15° C. um 1 %, bei 19—21° C. 1,9 % ab, während der Aschengehalt constant blieb. Die mitgethei Zahlen für Verminderung der Trockensubstanz sind Mittel aus je 5 V suchen.

In einer anderen Arbeit bemerkt P. Vieth**) dass bei 124 A lysen aus Durchschnittsproben der Milch einer Heerde von 120 Kü zu Raden im Jahre 1879 nur einmal das specifische Gewicht der Mi unter 1,029***) sank und sich bis zu 1,0339 erhob. Der Trockenrü stand (100—105° C.) schwankte zwischen 10,66 und 13,45 %, Menge des Fettes zwischen 2,60—4,70 %. Als Mittel aller Analy ergab sich ein specifisches Gewicht von 1,0316, ein Trockenrückst von 11,78 % und 3,23 % Fett. Die Menge des trocknen Nichtfet schwankte zwischen 8 und 9 %, fiel selbst unter 8 % und stieg in ei gen wenigen Fällen über 9 %. Englische Milch ist im Allgemeinen v besserer Beschaffenheit, doch hält Verfasser den von englischen A lytikern angenommenen Minimalwerth 9 % Nichtfett doch für etwas hoch. Dem entgegen macht O. Hehner†) darauf aufmerksam, dass d ser Minimalwerth von 9 % Nichtfett nur dann verlangt werden dü

*) The Analyst 7, 213.

**) The Analyst 7, 53. Vergleiche auch die Angaben von Vieth über Veränderungen im Rahmgehalte der Milch während des Transportes dersel (The Analyst 8, 2).

***) Am Schlusse seines Aufsatzes gibt der Verfasser an, dass er bei T senden von Milchproben das specifische Gewicht nie unter 1,029 gefunden ha sobald normale, gut gemischte Milch von mindestens 5 Kühen zur Untersuch gelangt sei.

†) The Analyst 7, 60.

wenn nach der Conventionalmethode der englischen Analytiker bei Bestimmung des Trockenrückstandes 5 *g* Milch $2^1/_2$—3 Stunden lang auf offenem Wasserbade getrocknet, und der Rückstand 3—6 mal nach einander mit kochendem Aether erschöpft werde. Aus den von Hehner mitgetheilten Analysen geht hervor, dass Milchrückstände auf offenem Wasserbade schneller trocknen, wie im geschlossenen Wasser-Trockenkasten. Durch Trocknen bei 110° C. erhält man nicht so constante Zahlen, auch sind dieselben etwas niedriger. Zudem wird der Trockenrückstand durch 3—6 und mehrmalige Behandlung mit kochendem Aether ungefähr 0,2 % weniger Fett erzielen lassen, als bei zweistündiger Behandlung im Soxhlet'schen Extractionsapparat. Wendet man zur Fettbestimmung letzteren an und trocknet den Milchverdunstungsrückstand bei 110° C., so kann man für dasselbe Material leicht 0,6 bis 0,7 % weniger Nichtfett erhalten, als bei Befolgung der ursprünglichen (Wanklyn'schen) Methode. Verfasser schlägt vor, 5 *g* Milch 6—7 Stunden bei 100° C. zu trocknen, den Rückstand zwei Stunden im Extractionsapparat mit absolutem Aether auszuziehen, das feste Nichtfett wieder bis zum constanten Gewicht zu trocknen und schliesslich dasselbe bei möglichst niedriger Temperatur einzuäschern. Die Aschenbestimmung in dem durch Aether extrahirten Rückstande gibt nach des Verfassers Versuchen dieselben Resultate wie das Veraschen des nicht entfetteten Milchrückstandes. In einer weiteren Arbeit hat Hehner*) im Anschluss an die Arbeiten von Behrend und Morgen, sowie von Clausnizer und Mayer**) auf 22 Milchuntersuchungen, welche zu diesem Zwecke nach dem oben angegebenen Gange***) besonders genau ausgeführt wuden, eine neue indirecte Milchfettbestimmung gegründet, und gibt hiernach die folgende Tabelle über den Gehalt an trocknem Nichtfett in der Milch.

---

*) The Analyst **7**, 129.

) Diese Zeitschrift **19, 367. Vergl. die Kritik von A. Wynter Blyth (The Analyst **7**, 136), sowie E. F. Willoughby (The Analyst **7**, 176).

***) Bei Bestimmung der Trockensubstanz wurde im Wasser-Trockenschränkchen mindestens 4 Stunden lang getrocknet; das specifische Gewicht wurde mit Hülfe eines Sprengel'schen Pyknometers bei 15,5° C. bestimmt.

Tabelle über den Gehalt an trocknem Nichtfett, berechnet aus dem specifischen Gewicht und dem Trockenrückstand der Milch.

	11,0	11,2	11,4	11,6	11,8	12,0	12,2	12,4	12,6	12,8	13,0	13,2	13,4	13,6	13,8	14,0	14,2	14,4	14,6	14,8
1029,0	8,54	8,57	8,61	8,64	8,67	8,70	8,74	8,77	8,80	8,84	8,87	8,90	8,94	8,97	9,00	9,03	9,07	9,10	9,13	9,17
2	8,59	8,62	8,66	8,69	8,70	8,73	8,77	8,80	8,83	8,87	8,90	8,93	8,97	9,00	9,03	9,06	9,10	9,13	9,16	9,20
4	8,63	8,66	8,70	8,73	8,76	8,79	8,83	8,86	8,89	8,93	8,96	8,99	9,03	9,06	9,09	9,12	9,16	9,19	9,22	9,26
6	8,68	8,71	8,75	8,78	8,81	8,85	8,89	8,91	8,94	8,98	9,01	9,04	9,08	9,11	9,14	9,17	9,21	9,24	9,27	9,31
8	8,72	8,75	8,79	8,82	8,85	8,88	8,92	8,95	8,98	9,02	9,05	9,08	9,12	9,15	9,18	9,21	9,25	9,28	9,31	9,35
1030,0	8,77	8,80	8,84	8,87	8,90	8,93	8,97	9,00	9,03	9,07	9,10	9,13	9,17	9,20	9,23	9,26	9,30	9,33	9,36	9,39
2	8,82	8,85	8,89	8,92	8,95	8,98	9,02	9,05	9,08	9,12	9,15	9,18	9,22	9,25	9,28	9,31	9,35	9,38	9,41	9,45
4	8,86	8,89	8,93	8,96	8,99	9,02	9,06	9,09	9,12	9,16	9,19	9,22	9,26	9,29	9,32	9,35	9,39	9,42	9,45	9,49
6	8,91	8,94	8,98	9,01	9,04	9,07	9,11	9,14	9,17	9,21	9,24	9,27	9,31	9,34	9,37	9,40	9,44	9,47	9,50	9,54
8	8,95	8,98	9,02	9,05	9,08	9,11	9,15	9,18	9,21	9,25	9,28	9,31	9,35	9,38	9,41	9,44	9,48	9,51	9,54	9,58
1031,0	9,00	9,04	9,07	9,10	9,13	9,16	9,20	9,23	9,26	9,30	9,33	9,36	9,40	9,43	9,46	9,49	9,53	9,56	9,59	9,63
2	9,05	9,09	9,12	9,15	9,18	9,21	9,25	9,28	9,31	9,35	9,38	9,41	9,45	9,48	9,51	9,54	9,58	9,61	9,64	9,68
4	9,09	9,13	9,16	9,19	9,22	9,25	9,29	9,32	9,35	9,39	9,42	9,45	9,49	9,52	9,55	9,58	9,62	9,65	9,68	9,72
6	9,14	9,18	9,21	9,24	9,27	9,30	9,34	9,37	9,40	9,44	9,47	9,50	9,54	9,57	9,60	9,63	9,67	9,70	9,73	9,77
8	9,18	9,22	9,25	9,28	9,31	9,34	9,38	9,41	9,44	9,48	9,51	9,54	9,58	9,61	9,64	9,67	9,71	9,74	9,77	9,81

J. A. Kaiser*) bestimmt die Trockensubstanz, indem er 1 *cc* Milch genau (auf einer 0,1 *mg* angebenden Wage) wägt, mit 2 *cc* absolutem Alkohol vermischt, in einem besonders construirten Apparate mit Spiritusbad**) erwärmt, nach etwa $^3/_4$ Stunden nochmals mit 2 *cc* absolutem Alkohol versetzt und nunmehr bei etwa 76° C. (Siedepunkt des Alkohols in St. Gallen) trocknet, was ungefähr $1^1/_4$ Stunde in Anspruch nimmt. Um dem Rückstande die letzten Spuren Wasser zu entziehen wird derselbe mit circa $^1/_3$ *cc* wasserfreiem Aether übergossen, nochmals getrocknet, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Beim Vorhandensein einer weniger empfindlichen Wage müssen 5 *cc* Milch in Arbeit genommen und Alkohol- wie Aetherzusatz und die Trockenzeit entsprechend erhöht werden. Den Fettgehalt des Rückstandes extrahirt Kaiser durch successive Behandlung desselben mit je 1 *cc* zuerst der zwischen 85—95° C., sodann der zwischen 75—85°,***) und dann der bis 75° übergehenden Destillationsantheile käuflichen Petroleumäthers; schliesslich wird noch mit 1 *cc* wasserfreiem Aether behandelt (einige Zeit in Berührung gelassen), der entfettete Rückstand $^3/_4$ Stunden im Spiritusbade getrocknet und gewogen. Der Fettgehalt ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gewicht des Trockenrückstandes vor und nach dem Entfetten. Hat man hierbei Platinschälchen benutzt, so kann durch Einäscherung des erhaltenen extrahirten Rückstandes in denselben noch der Aschengehalt der Milch bestimmt werden. Die von Kaiser ungemein ausführlich beschriebenen und abgebildeten »Instrumente zu einem verbesserten Verfahren der Milchprüfung« †) können hier nur erwähnt werden.

Studien über den chemischen Nachweis fremder Fette im Butterfett sind von August Hanssen als Inaugural-Dissertation ††) veröffentlicht worden. Ich verfehle nicht, auf diese theoretisch wichtige Arbeit, welche freilich neue Methoden nicht bringt, aufmerksam zu machen.

Zur Entdeckung von Alaun im Brod (und Mehl) weicht A. Wynter Blyth†††) die geriebene Brodkrumme mit so viel destillirtem Wasser,

*) Festschrift zu Ehren des 25 jährigen Bestandes einer gemeinsamen Kantonsschule zu St. Gallen 1882 S. 15; vom Verfasser eingesandt.

**) bezüglich dessen hier auf das Original verwiesen wird.

***) Bei Behandlung mit diesen beiden schwerer flüchtigen Lösungsmitteln kann die Extraction durch Erhitzen bis zum Sieden unterstützt werden.

†) l. c. p. 36.

††) Erlangen 1882; vom Verfasser eingesandt.

†††) The Analyst **7**, 16.

dass dieselbe bedeckt ist, und ein oder zwei Stückchen käuflichei latine ein und lässt das Ganze über Nacht stehen. Am anderen M wird die Gelatine, welche einen Theil des etwa vorhandenen A angezogen hat,*) wie gewöhnlich mit ammoniakalischer Camp Tinctur**) behandelt. Die Gelatine färbt sich hierbei, falls kein vorhanden ist, röthlich-braun, diese Farbe verschwindet in Gl innerhalb weniger Stunden und macht einer schmutzig-gelblichen bung Platz. Bei Gegenwart von Alaun nimmt die Gelatine mit moniakalischer Campeche-Tinctur eine mehr oder weniger intensiv Färbung an, welche sich, wenn man das Gelatine-Stückchen in Gl legt, monatelang hält.

Ueber Gewürze und deren Untersuchung hat A. Hilger***) Zusammenstellung veröffentlicht, auf welche hier aufmerksam gei werden mag.

Zur Bestimmung von Cokes und flüchtigen Substanzen in Kohle beschickt R. Galloway†) einen tarirten Porzellantiegel etwa 10 *g* der gepulverten Kohle; letztere soll denselben ungefähı Hälfte füllen. Nun wird in einen Thontiegel, welcher viel grösse der Porzellantiegel sein muss, eine Schicht Holzkohlenpulver gebr der mit Deckel versehene Porzellantiegel auf diese Schicht gestellt der Raum um und über dem Porzellantiegel mit kleinen Stück Holzkohle zugesetzt, von welchen der Staub durch Sieben entfernt den war. Der Thontiegel wird nun in den Ofen gestellt, gut mit C bedeckt, eine Stunde lang in guter Rothgluth erhalten und darauı kalten gelassen. Nach Entfernung der Holzkohle wird der Porze tiegel herausgehoben, anhängende Theile entfernt und mit Inhalt wogen. Nach dem Versuche ist der Porzellantiegel völlig schwarz, alterirt das nicht wesentlich sein Gewicht.

*) Aus einer 1,1 % Alaun enthaltenden wässrigen Lösung absorbirte tine in 12 Stunden 15,8 % des vorhanden gewesenen Alauns; aus einer centigen Lösung wurden in 15 Stunden 16,9 % des Alauns absorbirt.

**) Der frisch bereiteten Tinctur wird ihr gleiches Volumen einer 1 centigen Ammoniumcarbonatlösung zugefügt.

***) Pharm. Centralhalle **24**, 5 aus dem Handbuch der Hygiene und Gew krankheiten (herausgegeben von M. v. Pettenkofer und H. v. Ziems Bd. 1 Aufl. 1.

†) The Engineering and Mining Journal durch Berg- und Hüttenm. **41**, 352.

Die Titrirung von Ferrocyanalkalien mit Kupfervitriol nach Hurter's Methode*) gibt, wie Lunge**) gefunden hat, sehr wenig genaue Resultate, sobald man den Ueberschuss des Chlors durch Erwärmen verjagt. Besser operirt man, indem man eine Probe mit concentrirter Chlorkalklösung oder Bromwasser aus einer Bürette so lange versetzt, bis bei einer Tüpfelprobe Eisenchlorid nicht mehr gebläut wird, sodann eine zweite Probe mit der berechneten Menge Oxydationsmittel versetzt (wobei schliesslich nur wenige Tüpfelungen erforderlich sind) und sodann mit Kupfervitriollösung titrirt, bis ein Tropfen mit verdünnter Eisenvitriollösung deutliche Rosafärbung gibt. Man erhält jedoch auch so nur 79—85 % derjenigen Werthe, welche durch Fällung als Berlinerblau, Umwandlung desselben in Ferrocyannatrium und Titriren desselben mit Chamäleon gefunden werden. Nichtsdestoweniger empfiehlt Lunge die Methode als hinreichend genau zur Betriebscontrole für Rohsodalaugen und dergl., sobald der Cyantiter der Kupferlösung auf Ferrocyankalium empirisch eingestellt und nicht aus der Menge des Kupfervitriols theoretisch mit Hülfe der Zersetzungsgleichung berechnet wird.

Zur Eisenanalyse. Die colorimetrische Methode der Manganbestimmung, welche von P. Pichard vor längerer Zeit empfohlen wurde,***) wendet man nach Goetz auf Eisenwerken zu Cleveland (Ohio) vorzugsweise zu täglichen Prüfungen des Mangangehaltes gewisser Flussstahlsorten an. Die dort übliche Art der Ausführung beschreibt A. Ledebur.†)

Zur Durchführung der Untersuchung bedarf man: 1) einige Standbüretten, circa 12 *mm* im Durchmesser, 30 *cc* Inhalt, in Zehntel-Cubikcentimeter (von unten anfangend) getheilt. Verfasser benutzt dieselben Büretten wie für die colorimetrische Kohlenstoffprobe. 2) eine Normal-Manganlösung, dargestellt durch Auflösen von 0,0718 *g* krystallisirtem Kaliumpermanganat in 500 *cc* Wasser. 1 *cc* dieser Lösung enthält 0,00005 *g* Mn.††)

---

*) Diese Zeitschrift **20**, 139.

) Dingler's polyt. Journ. **246, 282.

***) Vergl. diese Zeitschrift **12**, 308.

†) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **41**, 417.

††) Ich bemerke hierzu, dass das reine Kaliumpermanganat des Handels, auch das bestkrystallisirte, nur 96—99 % des Oxydationswerthes chemisch reinen Salzes besitzt, die mit abgewogenen Mengen käuflichen Kaliumpermanganates

Von dem zu untersuchenden Eisen oder Stahl löst man genau in einem mit Marke versehenen 100 *cc*-Kolben mittelst 10—15 wöhnlicher Salpetersäure unter Erwärmen auf, lässt abkühlen, ve die Lösung ohne zu filtriren bis zur Marke mit destillirtem Wass mischt durch Schütteln. 10 *cc* dieser Lösung werden in einem fassenden Becherglase mit 2 *cc* Salpetersäure bis zum beginnenden erhitzt, nach Entfernung der Flamme wird Bleisuperoxyd im Ueber zugegeben, gut geschüttelt, noch kurze Zeit erwärmt und nach de kalten durch ein Asbestfilter in eine der Standbüretten filtrirt. Filter wird mit kaltem Wasser ausgewaschen. In eine zweite B bringt man nun, je nachdem die rothe Farbe der zu prüfenden lösung lichter oder dunkler erscheint, 1—4 *cc* der Normal-Manganl und verdünnt dieselbe so lange vorsichtig mit Wasser, bis beide I gen gegen ein Blatt weisses Papier gehalten gleiche Farbentöne z

Bezeichnet a die Anzahl der von der Normallösung entnomn Cubikcentimeter; b die Anzahl Cubikcentimeter, auf welche jene verdünnt werden müssen, damit derselbe Farbenton, wie ihn die I lösung besass, erschien; c die Anzahl Cubikcentimeter der Eisenlö so ist der Mangangehalt der Eisenlösung $\frac{a}{b} c \times 0{,}25$ Procent.

Ist der Mangangehalt des zu untersuchenden Eisens sehr ge so empfiehlt es sich mit der doppelten bis dreifachen Menge Eis operiren. Am besten eignet sich die Methode für Eisensorten, w nicht viel über 2 % Mangan enthalten; ist der Mangangehalt höhe kann man weniger Eisen anwenden, doch fallen dann, wie die B analysen des Verfassers zeigen, die Resultate nicht so gut aus.

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffes im St nach Eggertz' colorimetrischer Methode*) vergleiche die in Wagr Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie**) sammengestellten Angaben von J. W. Westmoreland, J. Sp. I ker, Th. W. Hogg***) und V. Eggertz,†) über die in den einigten Staaten üblichen Methoden der Stahlanalyse die auf dem H

dargestellte Lösung also nicht immer ganz genau, beziehungsweise gleichm ausfallen wird. W. L

*) Siehe diese Zeitschrift **2**, 434.

) für das Jahr 1881; **27, 7.

***) Chemical News **42**, 130.

†) Jern Kontorets Ann. 1881.

burg Meeting des American Institute of Mining Engineers gemachten Mittheilungen *) von F. A. Emmerton, Benjamin B. Wright, J. B. Mackintosh, J. W. Cabot, F. P. Dewey, N. H. Muhlenberg und Thomas M. Drown, F. H. Williams.

Als Fehlerquellen bei der Eisenbestimmung in Erzen durch die Zinnchlorürmethode bezeichnet Karl Friedrich Föhr**) 1) die Verflüchtigung von Eisenchlorid bei Aufschliessung der Erze mit rauchender Salzsäure, besonders wenn diese Auflösung in offener Schale und nicht im Kolben vorgenommen wird; 2) den Braunsteingehalt vieler Eisenerze. Durch denselben wird aus der Salzsäure Chlor gebildet, welches aus der Eisenchloridlösung sich nur durch andauerndes Kochen entfernen lässt, und daher meist in derselben gelöst bleibt. Diese beiden Fehlerquellen wirken auf das Resultat im entgegengesetzten Sinne und werden sich daher meist ausgleichen, falls nicht eine derselben die andere bedeutend überwiegt. Die Verflüchtigung von Eisenchlorid dürfte in der Regel den grössern Fehler repräsentiren, und sollte daher die Aufschliessung der Eisenerze stets, wie übrigens schon lange bekannt, im Kolben vorgenommen werden.

Bei Titrirung des Zinks mit Schwefelnatrium wendet man bekanntlich***) zur Erkennung der Endreaction Blei- oder Kobaltpapier an. M. Schroeder†) empfiehlt nun an Stelle dieser weniger empfindlichen Indicatoren Thalliumpapier.††) Bei Anwendung desselben fallen die Resultate sehr genau und zuverlässig aus, wenn folgende drei Bedingungen erfüllt werden:

1) grosser und stets annähernd gleicher Gehalt von Salmiak in der Zinklösung;

2) geringer und stets annähernd gleicher Ueberschuss an freiem Ammoniak;

---

*) Transactions of the American Institute of Mining Engineers durch Berg- u. Hüttenm. Ztg. **41**, 43.

) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **41, 252.

***) Vergl. diese Zeitschrift **2**, 373; **9**, 465; **10**, 209; **12**, 94.

†) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **41**, 4.

††) 1 *g* Thallium wird in concentrirter Salpetersäure gelöst, der Ueberschuss der Säure im Wasserbade verdampft und der Rückstand in $^1/_2$ *l* Wasser gelöst. Mit dieser Lösung wird Filtrirpapier getränkt. Die durch Schwefelnatrium entstehenden Flecke haben eine braune Färbung und sind sehr deutlich wahrnehmbar.

3) die zur Titerstellung benutzte Zinklösung von bekanntem (muss ungefähr denselben Gehalt an Salmiak und Ammoniak haber die zur Analyse dienende Flüssigkeit.

Ueber den Bau und die Unterscheidung der Seidenarteı Fr. v. Höhnel*) eine Experimentaluntersuchung veröffentlicht. dieselbe sich wesentlich auf den anatomischen Bau der verschie Seidenarten stützt, kann hier auf diese wichtige Arbeit nur aufme: gemacht werden.

Zur Erkennung der auf Fasern und Geweben fixirten stoffe**) hat Jules Joffre***) einen systematischen Gang ausgearl Als Reagentien benutzt er eine Lösung von 1 Theil Aetzkali Theilen Wasser, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnte säure, concentrirte Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, schwefels Eisenoxyd, concentrirte Zinnsalzlösung. Die Gewebstücke werden i Reagens, welches sich in einer Porzellanschale befindet, eingeta Zur Erzielung sicherer Resultate sind Gegenversuche mit Gew welche in bekannter Weise gefärbt waren, nöthig.

Rothe Farben.

1. Aetzkali färbt violett oder blau: Garancine, Cochen Orseille, Orcanette, Purpur. Garancine wird durch säure orange gefärbt, die orange Färbung verwandelt sich durch milch in violett, behandelt man nun im heissen Seifenbade, so en die ursprüngliche Färbung, aber etwas heller, so dass bei den ge lichen Garancinen das Violett in rosa umgewandelt wird.

Künstliches Alizarin gibt dieselbe Reaction. Rouge d'A nople charakterisirt sich durch seine Unempfindlichkeit gegen S Die rouges de garancine und de garanceaux geben nach Einwi von Salzsäure bei der Behandlung mit Kalkmilch ein mattes Bl Stelle des Violett. Zu bemerken ist, dass die Krappfarben sich nur langsam mit Kali violett färben, und dass dieses Violett oft bräunlich ist, so dass sie in dieser Beziehung den Farben der Gru ähneln.

*) Dingler's polyt. Journal **246**, 465.

) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **4, 473; **9**, 128, 520; **10**, 115 **14**, 106.

***) Moniteur scientifique [3. série] **12**, 959.

Cochenille färbt sich mit Kali violettroth, Orseille violettblau, Orcanette reinblau; Salzsäure wirkt auf die drei Farbstoffe nicht bemerkenswerth ein.

Purpur (Murexid) wird unter dem Einfluss des Kalis in seinen hellen Nüancen grau, in den dunkleren Färbungen violett; er wird durch Salzsäure entfärbt, durch Zinnchlorür grün. Bei Purpurfärbungen wird man auch die als Beize dienenden Quecksilbersalze auf dem gewöhnlichen Wege leicht nachweisen können.

2. Aetzkali färbt braun: Santalroth; mit schwefelsaurem Eisenoxydul gekocht wird es violett, mit saurem chromsaurem Kali gekocht gelblichbraun.

3. Aetzkali entfärbt, indem eine helle, gelbe oder graue Nüance entsteht: Safran, Fuchsin und Anilinfarben, Purpur in seinen hellen Färbungen und, wenn man lange Kali einwirken lässt, so kann hier auch Rothholz gefunden werden.

Safran wird durch Kali gelb, ohne dass beim Waschen das ursprüngliche Rosa sich wieder bildete; Salzsäure färbt sofort gelb, Citronensäure ist ohne Einwirkung, Fuchsin (wie andere Anilinfarben) wird durch Kali entfärbt, doch erscheint bei längerem Waschen mit reinem Wasser die ursprüngliche Färbung wieder, was namentlich bei dunklen Färbungen gut zu beobachten ist. Zinnchlorür färbt Fuchsine violett, Salzsäure braungelb (demnächst grünlich?), Wasser lässt wieder die rothviolette Nüance entstehen.

4. Aetzkali wirkt nicht oder nicht merklich ein: Safranin, Azodinaphtyldiamin, Rosolsäure, Corallin, die Eosine, Coccin, künstliches Ponceau und Brasilienholz.

Safranin wird durch Salzsäure in schönes Blau verwandelt, beim Waschen mit Wasser erscheint die rothe Färbung wieder.

Azodinaphtyldiamin wird an seiner besonderen orange Nüancirung und daran erkannt, dass Salzsäure es in ein mattes, schmutziges Blau verwandelt.

Rosolsäure und Corallin werden wie auch Eosin durch Salzsäure orangegelb gefärbt; letzteres unterscheidet sich durch seine Nüance und dadurch von den ersteren, dass dieselben durch Kali aus orangeroth in tiefroth verwandelt werden, was beim Eosin nicht der Fall ist.

Coccin wird durch Salzsäure hell citronengelb, beim Waschen mit Wasser erscheint die ursprüngliche Färbung wieder.

Künstliches Ponceau widersteht der Einwirkung von säure und von Kali.

Brasilienholz wird durch Salzsäure, namentlich concen etwas mehr johannisbeerroth; bei längerer Einwirkung von Kali Entfärbung ein, und beim Waschen mit Wasser wird das Geweb blasser.

Roccellin gibt dieselben Reactionen wie künstliches Poı in einer concentrirten Zinnchlorürlösung wird es jedoch entfärbt, Po nicht.

Violette Farben.

1. Aetzkali verändert: Campecheviolett, Orseilleviolett, Orcaı violett, Anilinviolett (Perkin's Violett, Dahlia-Violett, Methyla: Hofmann's Violett).

Kali färbt Campecheviolett braun; Orseille wird, wenn es є roth ist, mehr gebläut; Orcanette wird schön blau; Perkin's-, Dal Methylanilinviolett werden graubraun*) und durch starkes Waschen Wasser wieder violett.

Säure färbt Campeche schön roth, auch Orseille wird ger (Ammoniak ist ohne Einwirkung auf Campeche, während Orseille, mentlich röthliche Färbungen, in violettblau umgewandelt wird), Orcaı nicht verändert. Verdünnte Salzsäure ist auch auf Perkin's Vi und Dahlia ohne Einwirkung, concentrirte verwandelt die Farbeı Blau und selbst in Grün, wenn sie im Ueberschuss und sehr concen ist; bei längerem Waschen erscheinen die ursprünglichen Färbuı wieder.

Dahlia ist blauer als Perkin's Violett. Hofmann's Vi färbt sich selbst mit verdünnter Salzsäure grün und nimmt beim Was mit Wasser seine ursprüngliche Färbung wieder an.

Methylanilinviolett färbt sich durch Säure grün, dann gelb nimmt beim Waschen mit Wasser zuerst wieder die grüne, dann vio Färbung an.

2. Aetzkali verändert nicht: Krappviolett, Cocheni violett und als zusammengesetztes Violett das Violett aus Coche und Indigocarmin. Krappviolett wird durch Salzsäure etwas b oder hellbraun und gibt die oben als charakteristisch für Krappfa bezeichneten Reactionen. Cochenilleviolett wird roth, zuw

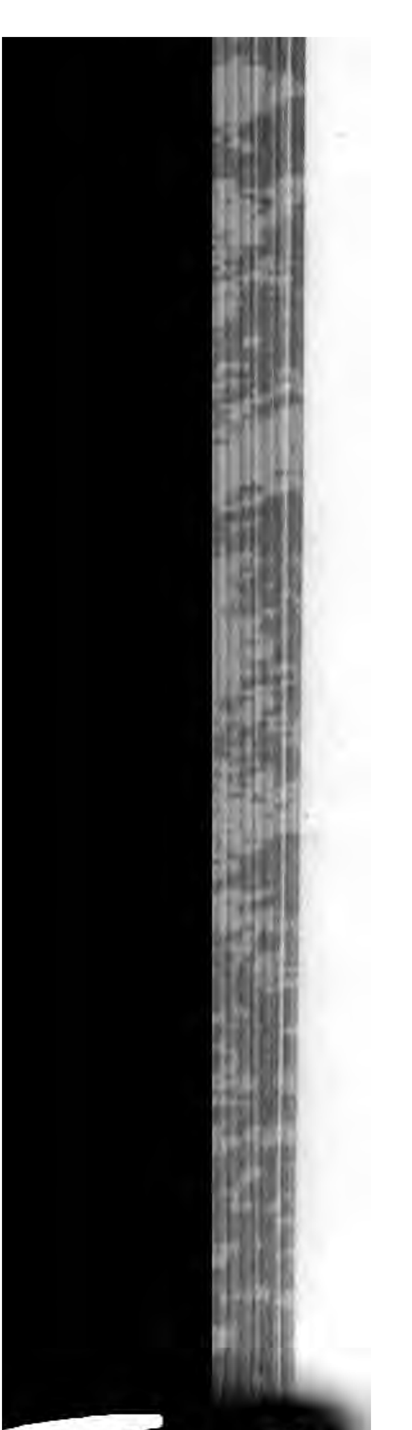
*) bei dunklen Farbentönen fast violettbraun.

entfärbt es sich und wird zuletzt gelb, aber nicht braun. Schliesslich gibt das gemischte Violett aus Cochenille und Indigocarmin durch Kochen mit sehr schwacher Natriumcarbonatlösung eine blaue, etwas grünliche Flüssigkeit, während das Gewebe weinroth wird.

Blaue Farben.

1. Aetzkali ist ohne oder wenigstens ohne erhebliche Einwirkung: Campecheblau, Utramarin, Küpenblau, Coupier's Blau, Azurin, Cyanin, Alizarin- oder Anthracenblau. Campecheblau wird durch Kali etwas in's Bräunlichgrüne verändert; Salzsäure färbt dasselbe schön roth. Ultramarin wird durch Salzsäure und durch Salpetersäure farblos, durch Zinnchlorür schwarz, besitzt auch eine eigenthümliche Farbennüance. Zuweilen werden die Reactionen der Farbstoffe durch das Bindemittel beeinträchtigt, mit Hülfe dessen dieselben zum Druck verwendet sind; man muss in solchem Falle den Stoff mit Aether waschen. Küpen-Indigo wird durch Salzsäure nicht verändert, durch Salpetersäure entfärbt, doch bleibt Wolle nach der Entfärbung gelb. Coupier's Blau wird durch Kali nur leicht in's Grünliche verändert, Salzsäure ist ohne Einwirkung, Salpetersäure färbt es röthlich-braunschwarz. Azurin wird durch Salzsäure grün, durch Salpetersäure braun, nach längerer Zeit entfärbt. Cyanin entfärbt sich mit Salzsäure und wird beim Waschen mit Wasser wieder blau; Zinnchlorür wirkt wie Salzsäure. Alizarinblau wird durch Salzsäure granatroth oder violett, in ein schönes Roth verschiessend (Campeche gibt ein helleres und lebhafteres Roth), doch werden einige, nach einem neuen Verfahren erhaltene Proben desselben durch Säure nicht angegriffen).

2. Aetzkali entfärbt oder verändert die Farbe: Indigocarmin Berliner- und Turnbull's Blau, Azulin, Lyoner Blau, Lichtblau. Indigocarmin wird durch Aetzkali gelöst, so dass der Stoff nach dem Waschen entfärbt ist, Zinnchlorür entfärbt ebenfalls nach kurzer Zeit, Ammoniak wirkt nicht ein. Kocht man einen durch Sulfonverbindungen des Indigo's gefärbten Stoff mit schwacher Sodalösung, so entfärbt sich der Stoff und die Lösung wird blau. Diese blaue Lösung färbt beim Ansäuern Wollgewebe. Berlinerblau und Turnbull's Blau färben sich mit Aetzkali rostgelb, legt man sie dann in Salzsäure, so werden sie wieder blau, durch Waschen mit Wasser wird das rostgelb gewordene Gewebe jedoch nicht wieder blau; sie sind



ferner durch die Gegenwart des Eisens charakte
Blau, Lichtblau werden durch Aetzkali
hell schmutzig-violett gefärbt, durch Waschen
die ursprüngliche Färbung wieder. Salzsäure
grünlich.

Grüne Farben.

1. Aetzkali färbt braun oder gelb: Sur
mehrere zusammengesetzte Farben (Frühlin
und Indigocarmin, Neugrün aus Pikrins
Sächsischgrün aus Curcuma und Indigo
Kali braun, nach langer Einwirkung hellbra
durch Zinnchlorür braungrau. Frühlingsgrü
gelb, Ammoniak ist ohne Einwirkung, eben
chlorür wirkt anfangs nicht ein, um schliessli
stellt die zerstörte Farbe nicht wieder her. N
etwas bräunlich-orangegelb; Ammoniak färbt
mit Wasser wird es wieder grün. Salzsäure
chlorür ist ohne Einwirkung. Sächsischgr
Kali, braun durch Ammoniak, sowie durch co
chlorür färbt es zuerst schmutzig grünbraun,

2. Aetzkali entfärbt oder färbt grau: Ani
grün, Malachitgrün, Säuregrün und Sch
mit Anilingrün (Jodgrün), Methylanili
Säuregrün gefärbtes Gewebe wird durch K
Waschen entsteht das Grün wieder; ist die
wird sie nicht oder nur schwierig wieder erh
färbt diese Farben, welche beim Waschen n
treten, doch bleibt nach dem Entfärben oft e
Ton, namentlich wenn Pikrinsäure zugegen
ebenfalls. Malachitgrün unterscheidet sich vo
weniger blaue Färbung. Schweinfurter
durch Kali, Salzsäure lässt es gelb werden, A

3. Aetzkali ist ohne Einwirkung: Chr
vert dragon (Mischung aus Küpenblau un
grün zeichnet sich durch seine Indifferenz g
Chromgehalt der Asche aus. Emeraldin v
Kali, braun durch Salpetersäure. Vert drag
verändert, durch Salpetersäure orange-braunge

Gelbe Farben.

Die Erkennung mehrerer hierher gehöriger Farbstoffe ist nur unsicher.

1. Aetzkali färbt orange und roth: Curcuma, das durch Einwirkung von Salpetersäure erzeugte Gelb, Chrysoïn, Chromgelb. Das erste wird durch Kali roth, das zweite rothbraun unter leichter Zerstörung der Faser, das dritte schön und lebhaft orangeroth, das letzte bei verlängerter Einwirkung des Kali schwarz.

2. Aetzkali röthet mehr oder minder, Ferrisulfat färbt grau-grünlich oder schwärzlich: Quercitron, Sumach, Gelbholz, Kreuzbeeren, Rhus Cotinus, Berberis vulgaris und Reseda. Diese Farbstoffe enthalten alle eine mehr oder minder grosse, durch Ferrisulfat nachweisbare Menge Gerbstoff. Quercitron und Sumach enthalten am meisten Gerbstoff; letzterer färbt nur hell-gelb. Dann folgen im Gerbstoffgehalt Gelbholz, Kreuzbeeren, Reseda (welches eine schöne, zeisiggelbe Farbe gibt). Rhus Cotinus zeigt stets eine orange Nüance, Berberis vulgaris helle Färbungen, welche namentlich für Leder angewendet werden.

3. Aetzkali ist ohne Einwirkung: Orlean, Safran, Anilingelb, Martius' Gelb, Pikrinsäure. Hiervon werden Orlean und Safran durch Salzsäure nicht angegriffen, während die drei anderen durch dieselbe entfärbt werden; starkes Waschen mit Wasser lässt das ursprüngliche Gelb wieder erscheinen. Orlean unterscheidet sich von Safran durch eine mehr orange Nüance und dadurch, dass er in 66grädiger Schwefelsäure grün wird. Anilingelb neigt etwas in's Orange, Martius' Gelb ist rein gelb, Pikrinsäure blassgelb; letztere wird in einer concentrirten Lösung von Cyankalium roth.

4. Aetzkali bleicht: chromsaures Bleioxyd (auch Salzsäure bleicht).

Orange Farben.

1. Aetzkali röthet oder bräunt: Rhus Cotinus, Corallin und zwei Mischungen, die eine aus Rhus Cotinus und Cochenille, die andere aus Curcuma und Cochenille. Das Orange aus Rhus Cotinus wird durch Aetzkali orangebraun, Corallin prächtig purpurroth, das Orange aus Rhus Cotinus und Cochenille braunviolett und das Orange aus Curcuma und Cochenille röthlichbraun; Ammoniak färbt wie Kali, nur etwas lebhafter. Das Orange aus Rhus Cotinus und Cochenille wird durch Salpetersäure nicht angegriffen, während das Orange aus Curcuma

und Cochenille durch dieselbe schön roth wird; schliesslich t Salpetersäure. Salzsäure ist ohne Einwirkung auf die Farben Gruppe.

2. Aetzkali wirkt nicht oder verändert in gelb: Modifici Orlean, Eisenoxyd, Chromorange, Azodinaphtyldia Aurantia, Phosphin, Nitroalizarin. Orleanorange wird Kali gelb, Chromorange auf Wolle wird durch dasselbe nach e Zeit plötzlich schwarz, indem der Schwefel der Wolle sich mit Blei des Farbstoffs verbindet; Phosphin wird durch Kali hellgelb. Waschen mit Wasser wieder orange, Aurantia dunkel orange, fast Salzsäure verwandelt Eisenoxydorange in hellgelb, welches beim Wa mit Wasser ganz verschwindet, entfärbt Chromorange, färbt Azodi tyldiamin graublau, Aurantia hellgelb; letztere Farbe wird durch Wa mit Wasser wieder orange. Orlean, Nitroalizarin, Phosphin werden Salzsäure nicht verändert; Salpetersäure macht Orlean erst grün, farblos, während sie ohne Einwirkung auf Nitroalizarin ist und Pho nur in hell orangegelb umwandelt.

Braune Farben.

(Sandelbraun mit Bichromat gebeizt, Catechu, Manganbraun, A braun und das aus einer Mischung von Orseille, Curcuma und In carmin zusammengesetzte Braun.) Sandelbraun wird durch Kali gelbgrau, namentlich an den Rändern des Stoffes, während Aetzkal die anderen Farbstoffe ohne Einwirkung ist. Manganbraun durch Salzsäure entfärbt, nicht so die anderen Farben. Das zus mengesetzte Braun wird durch Salpetersäure zuerst dunke dann hell orangeroth, während die anderen Farben keine ähnliche tion geben. Catechu und Anilinbraun, auf welche die genannten gentien ohne Einwirkung sind, unterscheiden sich endlich dadurch, Anilinbraun lebhafter und mehr roth ist, als Catechu.

Graue und Modefarben.

(Campechegrau, Casthelaz, Kohlegrau, Perlgrau aus Indigo Cochenille, endlich die aus Curcuma, Cochenille, Indigocarmin un aus Pikrinsäure, Anilinblau und Fuchsin zusammengesetzten Fa Perlgrau wird durch Kali und namentlich durch Zinnchlorür rosa. Modegrau aus Curcuma, Indigocarmin und Cochenille wird Kali rothbraun und durch Zinnchlorür orange, die aus Pikrins

Anilinblau und Fuchsin bestehende Farbe wird durch Kali gelb und durch Salzsäure grün. Campechegrau wird durch Salzsäure schön roth. Casthelaz' Grau wird durch Kali violett, durch Salzsäure blau. Kohlegrau ist durch Reagentien nicht angreifbar.

Schwarz.

Gallusschwarz wird durch Salzsäure enfärbt, Campecheschwarz schön geröthet, namentlich nach einiger Zeit, wenn auf Leinen. Krappschwarz wird durch Salzsäure braun, nach längerer Zeit braun-orange. Anilinschwarz und Kohleschwarz widerstehen der Salzsäure und anderen Reagentien; sie unterscheiden sich dadurch, dass Kohleschwarz stets nur grau ist, während Anilinschwarz immer intensiv schwarz sich zeigt.

Zur Werthbestimmung von Sulfocarbonaten*) geben O. Hehner und H. S. Carpenter**) 3—5 *g* der zu prüfenden Flüssigkeit in eine etwa 200 *cc* haltende Retorte, fügen so viel starke kalte Bleiacetatlösung (oder andere Metalllösung) zu, bis die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit farblos geworden ist, verbinden die Retorte mit zwei, starkes alkoholisches Kali enthaltenden Ammoniak-Absorptionsapparaten (welche durch Einsetzen in kaltes Wasser gekühlt werden), und erhitzen den Inhalt der Retorte 5 Minuten lang zum Kochen. Aller Schwefelkohlenstoff wird in den Vorlagen absorbirt. Der klare Inhalt letzterer wird in ein Becherglas gespült, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit einer 12,47 *g* krystallisirtes Kupfersulfat im Liter enthaltenden Lösung so lange versetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf doppeltes Filtrirpapier gebracht, auf dem unteren Papier einen mit Ferrocyankalium eben sich röthlich färbenden Fleck erzeugt. Jeder Cubikcentimeter der verwendeten Kupferlösung entspricht 0,0076 *g* Schwefelkohlenstoff; von je 100 *cc* der verbrauchten Lösung wird 1 *cc* abgezogen, weil dieser Ueberschuss zur Erzeugung der Endreaction erforderlich ist.

Bezüglich der hierher gehörigen Arbeit von E. Lombard de Bouquet***) kann nur auf das Original verwiesen werden.

Sulfocarbometer, d. h. Instrumente zur raschen Bestimmung des aus Alkalisulfocarbonaten erhältlichen Schwefelkohlenstoffs, sind von

*) Vergl. diese Zeitschrift **15**, 475; **22**, 290.

) The Analyst **8, 37.

***) Moniteur scientifique [3. série] **12**, 994.

Alf. Gélis und Thommeret-Gélis*) construirt worden, doch an dieser Stelle nur auf die genannten Instrumente aufmerksam ger werden.

Zur Entdeckung von Baumwollsamenöl in Olivenöl mischt Bradford**) das zu prüfende Oel mit einer Lösung von basisch saurem Bleioxyd und lässt 12—24 Stunden stehen. Ist Baumwollsa zugegen, so nimmt dasselbe eine röthliche Färbung, ähnlich friscl reiteter Myrrhentinctur, an; die Reaction scheint dem Baumwollsa eigenthümlich zu sein.

Analyse der Fette. Anknüpfend an seine Untersuchung übe der Shea-Butter ähnliches Fett macht Friedrich Reinitzer***) gende beachtenswerthe Mittheilungen. Oelsaurer Baryt darf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden, da er bei 10 selbst bei gewöhnlichem Luftdruck beständig Oelsäure verliert. †) stearinsaure Baryt erheischt diese Vorsicht nicht und kann ganz bei 100° C. getrocknet werden. Bei Darstellung der Ammonsalze Fett- und Oelsäuren muss man stets einen Ueberschuss von Amm in der Lösung belassen, da sich sonst saures Salz bildet. Entsteh fractionirter Fällung der überschüssiges Ammon enthaltenden Lö mit Baryumsalzen etwas Baryumcarbonat, so entfernt man dasselbe mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

Zur Kenntniss des Bienenwachses. E. Zatzeck††) hat die gabe von Schalfeef, dass die Cerotinsäure Brodie's durch fra nirte Fällung mit Bleiacetat sich in verschiedene Säuren spalten nicht bestätigt gefunden. Vielmehr war die von ihm aus 1 *kg* ge Bienenwachses dargestellte Cerotinsäure ein völlig einheitlicher Kö

Ueber das Vorkommen von Hypoxanthin im Kartoffelsafte richtet E. Schulze;†††) ich begnüge mich, auf das Original aufr sam zu machen.

Ueber die Bestimmung des Humus in Ackerböden theilt G. Lo mit, dass die Humusbestimmung aus dem Glühverlust §§) bei r

*) Journ. de Pharm. et de Chim. durch Pharm. Centralhalle **24,** 60.
) New Remedies **12, 57.
***) Monatshefte für Chemie **3,** 271.
†) Auch Gottlieb trocknete bereits den ölsauren Baryt im Vacuun
††) Monatshefte für Chemie **3,** 677.
†††) Landw. Versuchsstationen **28,** 111.
§) Landw. Versuchsstationen **28,** 229.
§§) der bei 140—145° C. getrockneten Erden.

Moorböden, sowie Gemengen von Moorböden und Sand ohne Bedenken anwendbar ist. Auch bei den wenig thonige Bestandtheile enthaltenden »schwarzen Sandböden« Schleswig-Holsteins sind bei Anwendung derselben keine grossen Fehler zu befürchten. Unbrauchbar ist dieselbe bei schweren Lehmböden und Marscherden.

Die Oxydation mittelst Chromsäure nach Wolff's Vorschrift *) oxydirt zwar die Gesammtmenge der vorhandenen organischen Substanz, jedoch nicht vollständig zu Kohlensäure; vielmehr entsteht bei dieser Oxydation z. B. auch Essigsäure, auf welche das Oxydationsgemisch ohne weitere Einwirkung ist. Die Menge der in 40 Versuchen erhaltenen Kohlensäure entsprach 64—96 %, im Mittel 83,9 % des vorhandenen Humuskohlenstoffes.

Zu der stets zuverlässige Resultate ergebenden Verbrennung wägt der Verfasser die betreffende Erdprobe im Hoffmeister'schen Schälchen ab, versetzt mit verdünnter Phosphorsäure **) und trocknet im Wasserbade. Die eingetrocknete Erde wird, mit pulverigem Kupferoxyd zerrieben, in die beiderseits offene, etwa 60 *cm* lange Verbrennungsröhre gebracht, in welcher zwischen Asbestpfropfen eine 20 *cm* lange Schicht körnigen Kupferoxydes vorgelegt ist. Die beschickte Verbrennungsröhre wird am hinteren Ende mit zwei Waschflaschen, deren erste mit Kalilauge, die zweite mit Barytlösung gefüllt ist, verbunden, am vorderen Ende mit einem Pettenkofer'schen Absorptionsrohr unter Einschaltung eines Fresenius'schen, im oberen Theile mit Watte gefüllten Trockencylinders versehen und nun die körnige Kupferoxydschicht unter Aspiration kohlensäurefreier Luft zur hellen Rothgluth erhitzt. Hierbei wird zugleich alle Kohlensäure aus dem Apparat entfernt. Man beschickt jetzt das Absorptionsrohr mit titrirter Barytlösung ***) und verbrennt, langsam von vorn nach hinten fortschreitend, im ziemlich raschen, durch eine Mariotte'sche Flasche constant erhaltenen Luftstrom. In etwa $^3/_4$ Stunden ist die Verbrennung gewöhnlich beendet. Durch die Watte des Trockencylinders soll der schädliche Einfluss des eventuell bei der Verbrennung gebildeten Stickoxydes eliminirt werden.

---

*) Anleitung zur Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Stoffe von E. Wolff 1875 S. 39.

**) Bei Sandböden ist ein grosser Ueberschuss derselben zu vermeiden.

***) zwischen Absorptionsrohr und Aspirator befindet sich noch eine Waschflasche mit Barytlösung, deren Trübung eventuell eine nicht vollständige Absorption der gebildeten Kohlensäure im Absorptionsrohr anzeigen soll.

Die Menge der gebildeten Kohlensäure wird alkalimetrisch, wie Anwendung titrirten Barytwassers üblich, gefunden.

Zur Phosphatanalyse. In einer »über das Verhalten von I phaten zu Citronensäurelösungen« betitelten Arbeit*) zeigen H. v. Oll und B. Tollens, dass bei Fällung der Phosphorsäure mit Magn mixtur letztere (wie bekannt) unter gutem Umrühren tropf weise zugesetzt werden muss; von der Magnesiamixtur darf zu grosser Ueberschuss angewendet werden, weil sonst überschü Magnesia in den Niederschlag eingeht, **) das Resultat mithin hoch ausfällt. Aus Lösungen, welche bis 1 % Citronensäure ent ten, kann die Phosphorsäure ohne merklichen Fehler direct Molybdänlösung quantitativ abgeschieden werden. Die Verfasser pfehlen die Anwendung von Citronensäure zur Bestimmung der »h löslichen« (von den Pflanzen leicht assimilirbaren) Phosphorsäure Phosphaten und schlagen zur allgemeinen Annahme folgende Vorscl vor: »Von der auf richtige Weise genommenen Durchschnittsprobe Phosphate werden 5 *g* abgewogen, in einem Porzellanmörser unter lindem Drücken ohne weitere gewaltsame Zerkleinerung mit 40 $^5/_4$ procentiger Citronensäurelösung angerieben und in eine 500 *cc*-Fla gespült. Man lässt unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher T peratur (17—20 ° C.) eine Stunde lang digeriren, füllt dann mit Wa zur Marke auf, schüttelt, filtrirt durch ein trocknes Sternfilter in trockne Flasche und benutzt 100 *cc* des Filtrates (entsprechend Phosphat) zu jeder Bestimmung. Je nach der Menge der vorhand Phosphorsäure fällt man dann mit 70—150 oder mehr Cubikcentim Molybdänlösung der gebräuchlichen Concentration, filtrirt, wäscht, in Ammoniak, fällt mit Magnesiamixtur etc.«

Auf die Inauguraldissertation von A. Grupe***) »Ueber die Bes mung der halblöslichen Phosphorsäure« kann, unter Bezugnahme auf in dieser Zeitschrift **21,** 461 und 600 erstatteten Berichte über Vorarbeiten des genannten Autors, hier nur aufmerksam gemacht wer

Den Kaligehalt von Düngern bestimmt E. Dreyfus†) indem 10 *g* nach Behandlung mit Schwefelsäre von 66 ° Baumé einäschert,

*) Journal für Landwirthschaft **30,** 519; vom Verfasser eingesandt.
) Vergl. diese Zeitschrift **22, 426.
***) Göttingen 1881; vom Verfasser eingesandt.
†) Bull. soc. chim. **38,** 162.

Asche mit siedendem, salzsäurehaltigem Wasser erschöpft, die filtrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 500 *cc* bringt, und aus 50 *cc* auf dem üblichen Wege (Fällen mit Barythydrat etc.) die Alkalien, beziehungsweise das Kali als Kaliumplatinchlorid abscheidet.

Analyse des Malzextractes.*) W. Klinkenberg**) gibt den folgenden Gang zur Untersuchung des Malzextractes an. Zur Wasserbestimmung wird 1 *g* Substanz mit 10 *g* geglühtem Quarzsand mit Hülfe von etwas Wasser gemischt und nach dem Verdampfen des letzteren 4 Stunden lang bei 100—110° C. getrocknet. Der Rückstand, geglüht, mit salpetersaurem Ammon behandelt und bei Rothgluth weiss gebrannt ergibt die Asche. Zur Phosphorsäurebestimmung werden 5—10 *g* Substanz mit concentrirter Barytlösung verdampft, der Rückstand geglüht, mit Salpetersäure extrahirt und im Filtrate die Phosphorsäure mit Molybdän gefällt. Der Gesammtstickstoff wird durch Verbrennen von 1—2 *g* Substanz im 45 *cm* langen Rohr mit Natronkalk gefunden. Die Bestimmung des Proteïnstickstoffes geschieht, indem man 10 *g* Substanz im Becherglase mit 100 *cc* Wasser versetzt, mit einer 0,3—0,4 *g* $Cu(OH)_2$ enthaltenden Menge aufgeschlämmten Kupferoxydhydrates***) und schliesslich mit 5 *cc* einprocentiger Essigsäure versetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und der Eiweissstickstoff in demselben durch Verbrennen mit Natronkalk erhalten. Das Filtrat vom Kupferniederschlage wird auf 60—70 *cc* eingedampft, mit 15 *cc* 20procentiger Salzsäure versetzt, und die Peptone mit phosphorwolframsaurem Natron ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit 5procentiger Schwefelsäure ausgewaschen, die Schwefelsäure durch Uebergiessen mit absolutem Alkohol verdrängt, getrocknet und mit Natronkalk verbrannt. †) Der Gehalt an Amidstickstoff ergibt sich aus der Differenz. Der Wirkungswerth des Diastase-Malzextractes lässt sich aus derjenigen Menge desselben erkennen, welche erforderlich ist, um 0,1 *g* Stärke in Zucker überzuführen. Zur Ermittelung derselben erhitzt man je 100 *cc* einer einprocentigen Stärkelösung mit verschiedenen genau bekannten Mengen Malzextract 4 Stunden lang auf 60° C. und prüft einige Tropfen der Flüssigkeiten mit Jod auf Stärke. Man findet so leicht diejenige

*) Vergl. diese Zeitschrift **16**, 125; **21**, 458.

) Repert. d. analyt. Chemie **2, 376.

***) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 588.

†) Die Gegenwart der durch phosphorwolframsaures Natron gleichfalls fällbaren Ammoniaksalze ist für Malzextract nicht wahrscheinlich.

Menge Malzextract, bei welcher die Verzuckerung noch eine volls
ist, während bei der nächst niederen noch die Stärkereaction
Zur Bestimmung des Pepsins in pepsinhaltigem Malzextract w
bei 60—70 ° in Krystallisirschalen getrocknetes und gepulvertes
von bekanntem Gehalt an Gesammtstickstoff mit einer Malzextrac
von bekanntem Gehalt und so viel Wasser versetzt, dass das V
der Flüssigkeit 250 *cc* beträgt. Diese Flüssigkeit wird auf 40 °
hitzt und in zweistündigen Zwischenräumen mit je 2,5 *cc* 10 proc
Salzsäure versetzt, bis der Gehalt der Flüssigkeit an Salzsäur
beträgt. Nach ungefähr 20—24 stündiger Digestion bei 40 ° v
dem unlöslich gebliebenen Rückstand der Stickstoffgehalt ermittelt
Differenz aus dem bekannten Gesammtstickstoff und dem ermi
unverdaulich gebliebenen Stickstoff entspricht dem durch das Pe
Lösung gebrachten Stickstoff. Jedoch bleibt selbst bei Anwendun
grossen Ueberschusses Malzextractlösung circa 18 % des Gesamm
stoffs unverdaut.

Die Analyse von Succus Liquiritiae führt C. L. Diehl*)
folgender Methode aus. Nachdem in 0,5—1 *g* der Probe die Fe
keit durch Trocknen bestimmt ist, werden 10 *g* derselben in
Flasche mit 100 *g* destillirtem Wasser bis zum vollständigen Ze
der Probe digerirt, nach dem Erkalten 200 *g* Alkohol vorsichtig
gegossen und gut durchgeschüttelt. Nachdem man unter öfteren
schütteln mehrere Stunden stehen gelassen hat, wird durch ein do
Filter filtrirt, und das Unlösliche mit einer Mischung aus 2 Thl
kohol und 1 Thl. Wasser ausgewaschen bis das Filtrat farblos a
Den ausgewaschenen Rückstand lässt man an der Luft trockne
schöpft ihn dann so lange mit destillirtem Wasser, bis das Filtrat
ist, verdunstet die erhaltenen wässrigen Lösungen, trocknet den
stand und wägt ihn als Gummi. Der erschöpfte Rückstand wird
falls getrocknet, gewogen (wobei das zweite Filter als Gegeng
des inneren Filters benutzt werden kann) und als unlösliche Su
in Rechnung gestellt. Die alkoholische Lösung wird in mässiger W
zur Syrupconsistenz eingedunstet und der Rückstand in Wasser
mit welchem er stets eine klare Lösung gibt. Letztere wird mi
dünnter Schwefelsäure so lange versetzt, als noch ein Niederschla
steht; derselbe besteht aus Glykyrrhizin, welches mit Wasser gew

*) Hoffmann's Pharmaceut. Rundschau **1**, 31.

an der Luft getrocknet und zur Abscheidung eines ungefähr 15 % des Glykyrrhizins betragenden, schwarzen, nicht süssen Körpers in starkem Alkohol gelöst. Die filtrirte alkoholische Lösung wird verdunstet, in Ammoniak gelöst, die Lösung in tarirter Porzellanschale verdunstet und der Rückstand als Ammoniak-Glykyrrhizin gewogen. Die vom Schwefelsäureniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Natronlauge neutralisirt, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und der Gehalt derselben an Glukose mittelst Fehling'scher Lösung titrimetrisch ermittelt. Aus der Differenz der in Arbeit genommenen Menge und der Gesammtsumme aller bisher bestimmten Bestandtheile ergibt sich der Gehalt an »Extractivstoffen«.

Den Extractgehalt im Succus Liquiritae berechnet E. Mylius*) aus dem specifischen Gewicht einer in bekannten Verhältnissen angefertigten filtrirten Lösung mit Hülfe der folgenden Tabelle, deren Zahlen für andere Extracte, welche meist schwerer sind, jedoch nicht verwendbar sind:

Tabelle über den Gehalt von Succus Liquiritiae an Extract (bei 100° getrocknet):

Procentgehalt	Volumgewicht bei 15°	Differenz für 1 Procent
50	1,1160	
45	1,1487	
40	1,1314	
35	1,1141	
30	1,0968	
25	1,0795	
24	1,0762	0,0033
23	1,0729	0,0033
22	1,0696	0,0033
21	1,0663	0,0033
20	1,0630	0,0033
19	1,0598	0,0032
18	1,0566	0,0032
17	1,0534	0,0032
16	1,0502	0,0032
15	1,0470	0,0032
14	1,0439	0,0031
13	1,0408	0,0031
12	1,0377	0,0031

*) Pharm. Centralhalle **24**, 86.

Procentgehalt	Volumgewicht bei 15°	Differenz für 1 Procent
11	1,0347	0.0030
10	1,0317	0.0030
9	1,0288	0,0030
8	1,0259	0,0029
7	1,0231	0,0029
6	1,0204	0,0028
5	1,0177	0,0027
4	1,0150	0,0027
3	1,0124	0,0026
2,5	1,0102	0,0022

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Meth

Von

F. Hofmeister.

Ein neuer xanthinähnlicher Körper im normalen Harn. Untersuchung des Niederschlags, welcher aus eingedampftem Men harn durch ammoniakalische Silberlösung gefällt wird, fand G. S mon*) neben Xanthin und einem bereits von E. Salkowski bes benen, höchst wahrscheinlich mit Hypoxanthin identischen Körper eine dritte dem Xanthin sehr nahe stehende Substanz. Dieselbe s sich bei der Reindarstellung des Xanthins nach dem gebräuch Verfahren aus der von Silberhypoxanthin getrennten und von : befreiten Lösung des Rohxanthins neben diesem in büschelförmi geordneten, grossen, glänzenden Krystallen ab. Um es von Xa zu trennen, wurde der ausgeschiedene Niederschlag von neuem Verdünnen und Anwärmen in Lösung gebracht und die klare Fl keit eingedampft. Dabei fiel bald das gesammte Xanthin in Pulve aus. Das weiter eingeengte Filtrat lieferte die neue, vorläufi »Paraxanthin« bezeichnete Substanz in Form von sechsseitigen T Vor den übrigen Xanthinkörpern zeichnet sich dieselbe durch Krystallisirbarkeit aus. Sie enthält Stickstoff, schmilzt bei circa und erstarrt dann beim Abkühlen zu einer glasigen Krystalln Stärker erhitzt verbrennt sie ohne Rückstand. In kaltem Wass sie sehr schwer, leichter im heissen löslich; die Lösung reagirt ne

---

*) Archiv f. Physiologie von Du Bois-Reymond 1882 S. 426.

Die gewöhnliche Xanthinprobe mit Salpetersäure und Natronlauge fällt nur sehr schwach aus; bei der Weidel'schen Reaction*) (Eindampfen mit Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure und Einwirkung einer Ammoniakatmosphäre) erhält man dagegen schön rosenrothe Färbung. Salpetersaures Silber gibt in salpetersaurer, wie in ammoniakalischer Lösung flockige oder gelatinöse Fällung, die, in warmer Salpetersäure gelöst, beim Erkalten in Krystallbüscheln ausfällt. Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure lösen das Paraxanthin auf; die Verbindungen mit den letztgenannten Säuren, sowie auch das schwer lösliche pikrinsaure Salz sind krystallinisch. Phosphorwolframsäure, essigsaures Kupferoxyd, Bleiessig und Ammoniak fällen das Paraxanthin, Sublimat und salpetersaures Quecksilberoxyd erzeugen dagegen keine Fällung.

Charakteristisch ist das Verhalten zu Natronlauge. Während verwandte Substanzen (Guanin, Xanthin und Hypoxanthin) von Natronlauge leicht gelöst werden, wird Paraxanthin davon aus seinen concentrirten wässerigen Lösungen in Form von mikroskopischen rechteckigen Tafeln, zum Theil auch in cystinähnlichen Gestalten, abgeschieden. Der krystallinische Niederschlag ist durch Zusatz von Wasser, besonders beim Erwärmen, leicht wieder in Lösung zu bringen.

Verhalten von Harnsäure gegen Glycerin. Nach G. Colasanti**) ist warmes Glycerin eines der besten Lösungsmittel für Harnsäure, da es von ihr 0,740 Theile auf 100 aufnimmt. Beim Stehen an der Luft scheidet sich ein Theil der Harnsäure aus der Lösung in würfelförmigen Krystallen ab. Werden aus Harn erhaltene Harnsäurekrystalle oder die Harnsäurekugeln, die in den Excrementen von Vögeln und Amphibien vorhanden sind, mit Glycerin übergossen, so erfolgt allmähliche Lösung derselben und Wiederausscheidung der Harnsäure in verschiedenen Krystallformen, welche Umwandlung der Verfasser ausführlich beschreibt.

Eine empfindliche Reaction auf Kynurensäure ist von M. Jaffé***) aufgefunden worden. Wird Kynurensäure in einem Porzellanschälchen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali versetzt und auf dem Wasserbade, oder vorsichtig über freiem Feuer, zur Trockne gebracht, so erhält man einen röthlichen Rückstand, der beim Anfeuchten mit Ammoniak sich

---

*) Diese Zeitschrift **11**, 96.

**) Untersuchungen zur Naturlehre des Menschen und der Thiere von Jacob Moleschott XIII. Bd. 2. Heft.

***) Zeitschrift f. physiologische Chemie **7**, 399.

zunächst braungrün, nach kurzer Zeit aber smaragdgrün färbt. Intensität der Färbung nimmt beim Stehen an der Luft erhebli Beim Erwärmen geht die grüne oder blaugrüne Farbe in einen schı violetten Ton über.

Die Reaction gelingt noch mit minimalen Quantitäten tro Kynurensäure; sie fällt um so schöner aus, je reiner die unter Probe ist, doch gelingt sie auch mit der gefärbten rohen Säure sie direct aus dem Harn gewonnen wird, in sehr deutlicher Wei Andere Bestandtheile des normalen Harnes geben diese Re nicht. An ihrem Zustandekommen sind mehrere bisher nur zum näher untersuchte Oxydationsproducte der Kynurensäure betheiligt

Modificationen der Gmelin'schen Gallenfarbstoffprobe. Der rakteristische Farbenwechsel, welcher in Lösungen von Gallenpigm auf Zusatz von salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure eintritt, sich bekanntlich auch durch andere Oxydationsmittel Chlor, Jod dergl. erzielen. Auch die neuerdings von St. Capranica*) en lenen Reagentien: fünfprocentige alkoholische Bromlösung, Chlo und Jodsäure gehören hierher. Im Gegensatz zur Gmelin'schen sind sie nicht bei wässrigen Lösungen verwendbar, wohl aber wen Gallenfarbstoffe in Alkohol, Aether oder Chloroform gelöst sind. daher eine wässerige Gallenfarbstofflösung mit ihrer Hülfe geprüft den, so muss man ihr erst den Farbstoff durch Schütteln mit A oder Chloroform entziehen.

In solchen Lösungen bringt vorsichtiger Zusatz eines der gena Reagentien dieselben Färbungen nach einander hervor, welche be Gmelin'schen Probe neben einander erhalten werden: Grün, I blau, Violett, Gelbroth, und zwar tritt dieser Farbenwechsel bei Gallenfarbstoffen, mögen sie rein oder mit einander gemengt sei gleicher Weise ein.

Als besonders empfindliche Reaction empfiehlt Capranica Zusatz von Bromlösung bis zur Grünfärbung mit nachfolgendem Ver mit Salzsäure. Beim Schütteln geht der grüne Farbstoff vollständ die mit Aether oder Chloroform sich nicht mischende Salzsäure Die Grünfärbung derselben ist noch wahrnehmbar, wenn der ursp liche Farbstoffgehalt nicht mehr als 1 : 200000 beträgt.

*) Untersuchungen zur Naturlehre des Menschen und der Thiere von J Moleschott XIII. Bd. 2. Heft.

Chlorsäure und Jodsäure haben vor der alkoholischen Bromlösung keine Vorzüge; die Verwendung freier Chlorsäure ist überdies wegen ihrer ausserordentlichen Zersetzlichkeit nicht räthlich.

Capranica theilt ferner Beobachtungen mit, die sich auf die spontan eintretende Grünfärbung des Bilirubins beziehen. Danach tritt dieselbe in alkalischer Lösung auch bei Abschluss von Luft und Licht ein; in neutralen Lösungen wird sie durch Lichteinwirkung hervorgerufen; Durchleiten von Sauerstoff hat auf diese Umwandlung ebenso wenig Einfluss als Durchleiten von Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure oder Kohlenoxyd. Dagegen verändert Schwefelwasserstoff Bilirubinlösungen, ohne ihre Farbe zu ändern, derart, dass sie am Lichte nicht mehr grün werden.

Zum Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn empfiehlt ferner A. A. Krehbiel*) die Anwendung von Chlorkalklösung. Vier Theile icterischen Harns werden mit einem Theil Salzsäure und hierauf tropfenweise mit einer gesättigten wässrigen Chlorkalklösung versetzt. Nach 3—6 Tropfen tritt die charakteristische Grünfärbung ein, bei weiterem Zusatz erfolgt der bekannte Farbenwechsel.

Ueber das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss, Hemialbumose und Pepton. Aelteren Angaben zufolge bringt Galle in Verdauungslösungen Niederschläge hervor, über deren Natur jedoch nichts Näheres bekannt geworden ist. Erst in jüngster Zeit hat R. Maly**) das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss, Hemialbumose und Pepton näher festgestellt. Danach wird Pepton und Hemialbumose (Propepton) von Taurocholsäure und Glykocholsäure nicht gefällt. Zwar entsteht beim Zusammenbringen der Lösungen eine starke weissliche Trübung, dieselbe besteht jedoch wesentlich aus der angewandten Gallensäure; Taurocholsäure wie Glykocholsäure werden nämlich aus ihren Lösungen durch Zusatz von Pepton und Hemialbumose ähnlich gefällt wie durch Kochsalz.

Unverdautes Eiweiss hingegen wird von einer einprocentigen Lösung von Taurocholsäure aus seinen Lösungen in schön weissen Flocken gefällt und zwar quantitativ, so dass das klare Filtrat mit Phosphorwolframsäure keinen Niederschlag mehr gibt. Die Abscheidung erfolgt sonach vollständiger als bei dem üblichen Ausfällen durch Kochen. Da die Taurocholsäure Peptone nicht fällt, so stellt sie ein eigenartiges Reagens

*) Wiener medicinische Wochenschrift 1883 S. 9.

) Monatshefte für Chemie **4, 89.

dar, das Eiweiss neben Pepton zu erkennen und beide Substanze
einander zu trennen gestattet. Die Glykocholsäure fällt Eiweiss
gen nicht.

Ueber das Verhalten von Biuret und Eiweisssubstanzen ;
Kupferlösung und Alkali. Wässerige Biuretlösung gibt bekanntlic
Zusatz von schwefelsaurem Kupfer und Kalilauge eine schön purpu
Färbung. Dieselbe erfährt durch Mehrzusatz von Kupferlösung
Aenderung, da sie, wie neuerdings Ed. Brücke*) hervorhebt, au
Bildung einer Kupferverbindung des Biurets von der charakteristi
Farbe beruht. Durch Auflösen von Kupferoxydhydrat in alkalischer B
lösung werden flach prismatische Krystalle erhalten, welche von
Fläche betrachtet, die schön rothe Farbe der Reaction zeigen, wä
sie um 90° gewendet gelbgrünliche Färbung aufweisen.

Von den Eiweissstoffen, welche mit Kupfersalz und Alkali d
genannte Biuretreaction geben, zeigt nach E. Brücke, abgesehen
dem Mangel der Krystallisirbarbeit, der in Alkohol leichter lö
Theil der Peptone (Brücke's Alkophyr) ein dem Biuret gleiches
halten, indem seine alkalische Lösung bei Zusatz von Kupferl
Kupferoxyd nur bis zur Purpurfarbe aufnimmt, während ein etw
Ueberschuss als Kupferoxydhydrat zur Abscheidung kommt. Nur wen
solches Pepton mit Substanzen verunreinigt ist, welche Kupferoxy
blauer Farbe lösen (Ammoniak, Zucker, Amidosäuren), geht die Pu
farbe auf Mehrzusatz von Kupfer in Blauviolett über.

Diesen Farbenwechsel bietet auch bei Abwesenheit von so
Beimengungen der in Alkohol schwerer lösliche Theil der Peptone r
mässig dar, desgleichen das Eiweiss in seinen Lösungen, nur das
letzterem die charakteristische Purpurfarbe bloss bei vorsichtigem Ku
zusatz und Betrachtung in dicker Schichte zur Wahrnehmung ko
Gelbfärbung der untersuchten Flüssigkeit ist (wie Referent bereits
längerer Zeit gezeigt hat) durch Auslöschen der blauen Strahlen
Auftreten der Purpurfarbe günstig. Danach sind manche Angaben
ob bei der in Rede stehenden Probe die Purpurfarbe ausschlie
beim Pepton aufträte, bei nativem Eiweiss aber nicht, zu bericht

Angesäuerte Kochsalzlösung als Reagens auf Eiweiss im I
Eine Lösung von 1 Theil Kochsalz auf $2\frac{1}{2}$ Theile Wasser, der
verdünnte Salzsäure von 1,052 zugesetzt sind, bringt nach Wm.

*) Monatshefte für Chemie **4**, 203.

berts*) bei tropfenweisem Zusatz zu Eiweissharn Trübung hervor, die zuerst beim Umschütteln verschwindet, nach Zufügung von mindestens dem gleichen Volum Kochsalzlösung aber bleibend wird.**) Die Reaction soll so empfindlich sein, wie jene mit Salpetersäure und bei stark gefärbten Harnen, welche durch Salpetersäure oft noch dunkler werden, den Vorzug verdienen. Ferner soll durch die angegebene Kochsalzlösung auch Pepton gefällt werden,***) was bekanntlich durch Salpetersäure nicht geschieht. Bei Anwesenheit von harzigen Substanzen im Harn, z. B. nach Genuss von Copaivabalsam, veranlasst das Reagens weissliche Trübung, die in überschüssigem Harn beim Umschütteln nicht verschwindet.

Die optischen Methoden zur Bestimmung des Hämoglobins im Blute hat E. Branly†) einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Von den älteren Verfahrungsweisen ist ihm zufolge das colorimetrische Verfahren, welches auf Vergleichung der Farbe des verdünnten Blutes mit der einer Hämoglobinlösung von bekanntem Gehalt beruht, nur von geringer Empfindlichkeit. Kaum besseres leisten die spectroskopischen Methoden mit Ausnahme der photometrischen. Preyer's auf das erste Sichtbarwerden des Grün im Absorptionsspectrum gegründetes Verfahren leidet unter dem Umstand, dass die mit einander zu vergleichenden Lösungen nach einander zur Bestimmung kommen. Branly fand es mit einem Fehler bis zu 10 % behaftet. Eigene Versuche des Verfassers, den Hämoglobingehalt aus der Breite der Absorptionsstreifen zu bestimmen, scheiterten an der zu wenig scharfen Begrenzung derselben. Auch seine Bemühungen, die calorimetrische Methode für die Hämoglobinbestimmung zu verwerthen, führten vorläufig nicht zum Ziele. Zwar ergab sich, dass die in der Region der Absorptionsstreifen durch eine Hämoglobinlösung hindurchtretende Wärmemenge als Maass der Concentration benutzt werden könnte, doch erwiesen sich die vorhandenen wärmeempfindenden Apparate für diesen Zweck noch als ungenügend.

Unter den spectrophotometrischen Methoden ist die ursprünglich von Vierordt angegebene zwar mit einem principiellen Fehler behaftet — die einseitige Erweiterung oder Verengerung der einen Spalt-

*) Aus New Remedies **12,** 17 durch Archiv d. Pharm. [3] **21,** 378.

) Vergl. diese Zeitschrift **20, 316 u. 319.

***) Diese Angabe trifft nur für Hemialbumose zu, nicht aber für eigentliches Pepton. F. H.

†) Annales de chim. et de physique [5] **27,** 238.

hälfte ändert nämlich nicht allein die Intensität, sondern auc Qualität des beobachteten Spectralstreifens — doch misst Branly (Umstande keine praktische Bedeutung bei; für Beobachtungen im l oder violetten Theil des Spectrums, z. B. bei Untersuchung der farbstoffe, zieht Branly sogar das Vierordt'sche Spectrophoto allen ähnlichen Apparaten vor, da es in diesen Spectralbezirke lichtstärkeres Gesichtsfeld liefert. Für Untersuchungen in anderen len des Spectrums, also auch für die Hämoglobinstimmung, ver(die Instrumente den Vorzug, die sich auf die Anwendung von p sirtem Licht gründen. Bei den einschlägigen bisher beschriebene: paraten von Glan und von Hüfner kommen die zur Verglei bestimmten Spectren neben einander (in Juxtaposition) zı schauung. Das Hüfner'sche Spectrophotometer ist bereits in Zeitschrift (**18**, 451) besprochen worden. Das Glan'sche Instrum(wie dieses ein Spectroskop, in welches zwischen Collimator und P der photometrische Apparat, in diesem Fall aus einem doppelt bre den Prisma nach Wollaston und einem um seine Axe dreh Nicol bestehend, eingeschaltet ist. Bei der Verwendung dieses App kommt die zu untersuchende Flüssigkeit vor die eine (obere) Hälft lichtzuführenden Spaltes, während die andere (untere) Spalthälft geschwächtes Licht durchlässt. Die beiden durch den Spalt tret Strahlenbündel werden zunächst in dem Wollaston'schen Prisı je zwei unter rechtem Winkel zu einander polarisirte Lichtbünde legt und nach Passiren des Nicols durch das lichtzerstreuende Prisı Spectren aufgelöst. Von den erhaltenen vier Spectren sind zwei (gebrochen, dass sie mit ihren Rändern sich berührend im Gesich des Ocularfernrohres erscheinen. Ist die Intensität des durch beide hälften einfallenden Lichtes die gleiche, so zeigen auch beide Sp(gleiche Helligkeit, ist aber durch Vorsetzen einer lichtabsorbir(Flüssigkeit die eine Spalthälfte dunkler, so ist die Lichtstärke deı den Spectralbilder verschieden und muss das hellere Spectrum Drehung des Nicols so weit verdunkelt werden, bis wieder völlige G heit eintritt. Aus dem Winkel der hierzu nothwendigen Drehung sich der relative Gehalt der Flüssigkeit an lichtabsorbirender Sul berechnen, wenn die Stärke der Absorption für den betreffenden stoff vorher an Lösungen von bekanntem Gehalt ermittelt worde Nach Branly hängt bei diesem wie beim Hüfner'schen Instrı die Genauigkeit der Resultate von der Sicherheit ab, mit welche

Beobachter die Gleichheit der Lichtstärke zweier neben einander liegender beleuchteten Flächen beurtheilen kann. Dieses Vergleichen wird umgangen, wenn man, wie dies Branly thut, die Spectren der beiden Spalthälften sich zum Theil decken lässt (Superposition). Sind in diesem Fall die Spectren von Strahlen gebildet, die unter einem rechten Winkel auf einander polarisirt sind, so vereinigen sie sich in dem beiden Spectren gemeinsamen Theil zu einfachem Licht. Dieses wird um so mehr überwiegen, je geringer der Unterschied in der Intensität beider Spectren ist und bei Gleichheit der Lichtstärke wird das polarisirte Licht gänzlich fehlen. Um diesen Punkt leicht finden zu können, enthält das Branly'sche Spectrophotometer, das sich sonst in seiner Construction dem Glan'schen Instrument anschliesst, ein Polariskop, bestehend aus Savart'scher Platte und Nicol, eingeschaltet. Das Gesichtsfeld des Ocularfernrohrs zeigt vier Spectren über einander, von denen die beiden mittleren, je einer Spalthälfte entsprechend, sich zum Theil decken. Bei gleicher Intensität des durch beide Spalthälften einfallenden Lichtes zeigt dieser gemeinsame Theil des Spectrums keine Interferenzstreifen, während solche in dem übrigen Spectrum vorhanden sind. Ist eine der beiden Spalthälften durch Vorsetzen einer gefärbten Flüssigkeit verdunkelt, so zeigt auch der gemeinsame Theil des Spectrums die Interferenzstreifen und diese verschwinden erst, wenn die Lichtstärke beider Spectren durch Drehung des Nicols gleich gemacht worden ist. Auch hier berechnet sich die Grösse der statthabenden Absorption aus dem Drehungswinkel. Betreffs der Einzelheiten der Construction, der Handhabung, sowie der Berechnung muss auf das Original verwiesen werden.

Wie bei den übrigen Spectrophotometern genügt es auch bei dem Branly'schen Instrument ein für allemal das Absorptionsvermögen einer Hämoglobinlösung von bekanntem Gehalt in der Region der Absorptionsstreifen mit jenem von Wasser in gleich dicker Schicht zu vergleichen. Für weitere Bestimmungen kann man einer reinen Hämoglobinprobe entrathen, es genügt, die Vergleichung der untersuchten Blutproben immer wieder nur gegen Wasser vorzunehmen. Der Fehler der einzelnen Bestimmung übersteigt nach Branly nicht 2 %, welches günstige Verhältniss er wesentlich auf Rechnung der Helligkeit des gemeinsamen Spectrums setzt.

Mit diesem neuen Spectrophotometer stellte Branly neuerdings fest, dass die Absorptionsverhältnisse bei den Hämoglobinen verschie-

dener Thierspecies identische sind.*) Er verglich Blutproben v
sunden und kranken Menschen, von Rind, Hund, Pferd, Huh
Karpfen, ferner krystallisirtes Oxyhämoglobin von Hund und Pferd
mit einander; in allen Fällen verschwanden die Interferenzstreif
ganzen Bereich des gemeinsamen Spectrums gleichzeitig. Auc
Kohlenoxydhämoglobin bot ähnliche Absorptionsverhältnisse, nur
es im Grün zwischen beiden Absorptionsstreifen grössere Helligke

Branly untersuchte ferner die Geschwindigkeit, mit der Blut
durch Zersetzung für die optische Bestimmung untauglich werde
fand sie wesentlich von der Temperatur abhängig. Gefrorenes Blut
sich ganz unverändert; flüssiges Blut konnte bei Temperaturen i
Nähe des Gefrierpunktes einige Tage unzersetzt erhalten werden.
hoher Sommertemperatur jedoch trat bereits nach 2—3 Stunden
änderung ein. Das Absorptionsvermögen in der Region der Absor
streifen wurde dabei später betroffen als in den übrigen Theile
Spectrums.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methode

Von

W. Lenz.

Die Vertheilung verschiedener Gifte im Organismus vergi Menschen ist von C. Bischoff**) studirt worden, wobei gleich
eine Anzahl analytischer Methoden auf ihren Werth geprüft wurd

1. Carbolsäure. Zu ihrer Abscheidung werden die mit
chen Gewichtsmengen mindestens zweiprocentiger Schwefelsäure gen
ten Organe auf den Siedepunkt des Wassers erhitzt, und das (
mittelst Durchleiten eines Wasserdampfstromes so lange destillirt
das Destillat mit Brom keine Fällung mehr gibt; die Abscheidu
so eine nahezu quantitative. Zu berücksichtigen bleibt, dass ge
Mengen Phenol***) bei der Fäulniss gebildet werden. Phenol
schnell resorbirt, geht in die verschiedenen Organe über und k

---

*) Vergl. Hüfner's einschlägige Bestimmungen, diese Zeitschrift **19**

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16, 1337.

***) nach Baumann 0,0208—0,022 *g* aus 100 *g* frischem Pankreas und nassem Fibrin bei 8tägiger Fäulniss, nach Brieger 0,72 *g* Phenol aus Leber von 2000 *g* Gewicht bei 6tägiger Fäulniss mit Pankreas- und Schl ferment.

in zwei Fällen nach 28 respective 42 Tagen nicht mehr in wesentlich grösserer Menge nachgewiesen werden, als in faulen nicht vergifteten Organen.

2. Kaliumchlorat wird in Mischung mit feuchten organischen Substanzen, namentlich Blut, sehr bald reducirt. Zum Nachweis wird das Untersuchungsobject der Dialyse unterworfen. Hat man in einem Dialysat durch die Brucinreaction oder die Indigoprobe die Gegenwart von Chloraten festgestellt und liegen nur Spuren derselben vor, so kann man getrost auf dem Wasserbade concentriren ohne bemerkenswerthe Zersetzung der Chlorsäure herbeizuführen. Zur Bestimmung theilt man die erhaltene Lösung in zwei Theile, bestimmt in dem einen das Chlor direct und im andern nach dem Versetzen mit schwefliger Säure in gelinder Wärme und Verjagen der schwefligen Säure mit Hülfe eines Kohlensäurestromes. Nach Zusatz nicht zu verdünnter Salpetersäure wird dann das gesammte Chlor als Chlorsilber gefällt und die Differenz zwischen den beiden Bestimmungen auf Chlorsäure umgerechnet.

3. Oxalsäure. Als Vergiftungsmaterial dient gegenwärtig meist das vierfach oxalsaure Kali, welches durch Digeriren mit absolutem Alkohol vollständig in freie Oxalsäure und unlöslich hinterbleibendes Kaliumbioxalat gespalten wird. Verfasser beobachtete auf Organen mit Oxalsäure Vergifteter oft eine schnelle Entwickelung massenhafter Schimmelpilze. Auch bei neutraler Reaction der Untersuchungsobjecte sollte man nie die folgende Vorprüfung auf Oxalsäure unterlassen, welche selbst dann zum Ziele führt, wenn nur mehr Calciumoxalat vorliegt. Untersucht man nämlich die Schleimhaut des Magens respective den Magenschleim einer mit Oxalaten oder Oxalsäure vergifteten Person mikroskopisch, so findet man in demselben massenhaft kleine klinorhombische Prismen, vereinzelt auch quadratische Octaëder in der bekannten Briefcouvertform. Dieselben treten besonders deutlich im polarisirten Licht aus dem dunkeln Gesichtsfelde hervor. Sie werden durch Alkohol, Aether, Ammoniak, Natronlauge, Eisessig nicht verändert, durch mässig concentrirte Salzsäure jedoch schnell gelöst, sind also wohl unzweifelhaft Calciumoxalat. Mit Hülfe des polarisirten Lichtes lassen sich diese Krystalle auch im Blute und in Organen, namentlich reichlich in den Nieren mit Oxalsäure Vergifteter auffinden; im Blute trifft man meist kleine Quadratoctaëder. Bischoff empfiehlt das Untersuchungsobject zunächst mit Alkohol ohne Zusatz von Säure zu extrahiren, um freie respective die Säure des Kaliumtetroxalates zu isoliren. Alsdann wer-

den durch Wasser die oxalsauren Alkalien, schliesslich mit verd
Salzsäure das Calciumoxalat gelöst. Die ersten alkoholischen A
lassen nach dem Verdampfen und nochmaligem Lösen der Rück
in absolutem Alkohol auf Zusatz einer mit Essigsäure anges
Calciumchlorid- oder Calciumacetatlösung meist reinen oxalsaure
fallen. Aus dem Verdunstungsrückstand der wässrigen Lösungen
die Oxalsäure mit Salzsäure und Alkohol extrahirt, respective da
bestimmt werden. Die salzsauren Calciumoxalatlösungen lassen
Uebersättigen mit wenig überschüssigem Ammoniak einen bräu
Niederschlag fallen, welcher nach dem Decantiren an verdünnte
säure Phosphate und viel organische Substanz abgibt. Derselbe
schliesslich mit Alkohol gewaschen, nach dem Lösen in Sal
nochmals gefällt und zuletzt am besten durch Titriren mit Kali
manganat bestimmt.

4. Blausäure, Cyankalium und ätherisches Bi
mandelöl. Als beste Methode zur quantitativen Abscheidung der
säure empfiehlt Verfasser die Untersuchungsobjecte mit Weinsäu
zusäuern, mit 90procentigem Alkohol zu mischen und das Gan
Luftstrom so zu destilliren, dass das Destillat in concentrirter Silber
aufgefangen wird. Die Untersuchung der Muskeln scheint Bisc
entgegen den Anschauungen Sokoloff's, bei Cyanvergiftung von
geordneter Bedeutung. Bei acuter Cyanvergiftung geht Cyanwass
nicht in den Urin über; abgesehen von dem Magen- und Darmi
wurde der grösste Cyanwasserstoffgehalt im Blute angetroffen.

Nachweis des Morphins in Leichentheilen. Bei Versuchen, v
unter Wilh. Marmé's Leitung von H. Warnecke angestellt
den sind*) zeigte sich, dass Pepsin in 0,2 % Salzsäure enthalt
Lösungen, sowie Pankreatin in schwach alkalischer Lösung das Mo
nicht wesentlich zersetzen. Nach vielwöchentlicher Einwirkung de
nannten Agentien im Brütofen auf Lösungen, welche sowohl Mo
allein, als Morphin und Chinin enthielten, konnte ersteres durch
moniummolybdat enthaltende Schwefelsäure (Fröhde-Buckingh
sches Reagens) noch nachgewiesen werden; selbst nach Monaten
diejenigen Lösungen, welche reichlich Schimmelbildung angesetzt
ten, eine sehr schwache Morphinreaction, die bei den schimmel
Lösungen jedoch ganz deutlich erhalten werden konnte. Pepsin

*) Pharm. Ztg. 28, 334.

Pankreatin üben demnach während langer Zeit keinen wesentlichen Einfluss auf das Morphin aus. *) Wie andere Alkaloide widersteht auch das Morphin innerhalb faulender thierischer Theile lange Zeit der Zersetzung. Marmé konnte in 100 *g* zerhackter Schweineleber, welche mit 0,01 *g* Morphinhydrochlorid (in wässriger Lösung) versetzt und 8 Wochen unter steter Erneuerung des verdunstenden Wassers im offenen Becherglase im Brütofen gestanden hatte, Morphin noch mit aller Sicherheit constatiren.

Nach einer sehr zeitraubenden vergleichenden Untersuchung über die verschiedenen Methoden des Morphinnachweises hat Verfasser als besten Weg das Morphin in thierischen Sekreten aufzufinden die Untersuchung des Harnes**) nach folgendem Gange erprobt:

Der zu untersuchende Harn wird, nachdem Farbe, Quantität, specifisches Gewicht und Reaction notirt sind, wenn er eiweissfrei***) ist, mit verdünnter Salzsäure (1 : 4) versetzt, so dass er deutlich sauer reagirt und, falls sehr grosse Quantitäten zu untersuchen sind, in verschiedenen Schalen zu Portionen von höchstens je 300 *cc* vertheilt, auf dem

*) Dasselbe gilt nach Warnecke's Versuchen von Narcotin, Atropin, Strychnin, Veratrin, Colchicin.

**) Speichel und Magensaft können mit dem vielfachen Volumen Spiritus gefällt und dann weiter nach dem unten für Harn angegebenen Gange behandelt werden. Blut wird mit seinem gleichen Gewicht kalt gesättigter Glaubersalzlösung versetzt, mit Essigsäure angesäuert, kurze Zeit gekocht, aus Filtrat und Waschwassern das Glaubersalz auskrystallirt und nach dem Abkühlen mit Spiritus vollständig ausgefällt, die Fällung mit Spiritus ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser von Spiritus befreit und der saure wässrige Rückstand mit Amylalkohol weiter behandelt.

Leber, Lunge, Niere, Hirn vergifteter Thiere werden fein zerhackt, mit salzsäurehaltigem Wasser warm extrahirt, unter Auspressen colirt und die Colatur wie Harn, jedoch mit dem Unterschiede behandelt, dass der von Spiritus befreite, saure, wässrige Rückstand vor dem Filtriren mit einer Mischung aus gleichen Theilen Aether und Chloroform ausgeschüttelt, sodann in der angegebenen Weise weiter verfahren wird. Geformte Dejectionen werden bei 50—60° C. im Luftbade rasch getrocknet, gepulvert, mit salzsäurehaltigem Spiritus extrahirt, mit Spiritus gründlich ausgewaschen, die Filtrate nach Zusatz von Wasser verdunstet, der wässrige Verdunstungsrückstand nach völliger Abkühlung filtrirt, mit Chloroform und Aether ausgeschüttelt etc.

***) Wenn der Harn reich an Eiweiss ist, wird derselbe vor der Untersuchung auf Morphin nach Pernum's Vorgang mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Glaubersalzlösung und Essigsäure behandelt. Diabetische Harne werden wie gewöhnliche behandelt.

Wasserbade bei niederer Temperatur möglichst rasch auf $^1/_{10}$—$^1/_{20}$:
Volumens mit der Vorsicht eingedampft, dass während des Einei
nichts an der Schalenwand oberhalb des Flüssigkeitsniveau's eintroc
Der Rückstand muss ganz dünnflüssig sein und wird, nachdem er
erkaltet ist, nach und nach und, um ein harziges Zusammenballei
entstehenden Niederschlags zu vermeiden, unter fleissigem Umrührei
kleinen Portionen Spiritus von 0,83 spec. Gew. so lange versetzt
der letztere in einer geklärten Portion keine Trübung mehr veran
Nach 24 Stunden wird der flüssige Theil auf ein mit Spiritus :
feuchtetes Filter gebracht und der flockige oder krümelige Nieders
mit frischem Spiritus wiederholt durchgerührt und auf dasselbe I
gebracht und schliesslich Schale und Filter noch mit frischem Spi
gut ausgewaschen. Hat der Niederschlag sich in der Schale harzig
gesetzt, so wird er in wenig heissem Wasser gelöst, nach völliger
kühlung wieder mit Spiritus vorsichtig ausgefällt, filtrirt und das Fi
mit dem ersten vereinigt. Die vereinigten Filtrate werden auf
Wasserbade in offener Schale wieder mit der Vorsicht, dass nicht
der Schalenwand oberhalb der Flüssigkeit eintrocknet, von Spiritus v
befreit, nöthigenfalls wird etwas Wasser zugesetzt. Der saure, wäs
Rückstand bleibt einige Zeit stehen, um ihn später von etwa gebil(
Ausscheidungen abzufiltriren, wobei Schale und Filter stets gut i
zuwaschen sind. Das Filtrat wird in kleinem Becher auf 60°—70'
wärmt, in einen Scheidetrichter gebracht, der Becher mit heissem W
nachgespült und dieses mit ersterem vereinigt. Das Ganze scht
man nun wiederholt mit frischen Quantitäten heissem Amylalkohol
80°—90° C. aus, bis letzterer sich nicht mehr erheblich färbt. Zw
mässig lässt man die Flüssigkeiten im Scheidetrichter nach jeder
schüttelung völlig erkalten, damit eine möglichst vollständige Schei
eintritt. Die möglichst entfärbte, saure, wässrige Flüssigkeit wird
auf dem Wasserbade erwärmt, mit Ammoniumhydroxyd schwach alka
gemacht und nun wieder im Scheidetrichter mit heissem Amylalk
wiederholt und anhaltend geschüttelt. Sogleich nach der Scheidung
beiden Flüssigkeiten lässt man die untere wässrige Schicht bis auf e
kleinen Rest ablaufen und den übrigen Inhalt des Scheidetrichters
während 3—6 Stunden klären. Dann erst lässt man den wässı
Theil vollständig ablaufen und filtrirt den Amylalkohol durch ein
trocknetes, kleines Filter, um den letzten Rest von Wasser wegzuneh
Der filtrirte Amylalkohol färbt sich bei sofortigem Verdunsten auf

Wasserbade häufig grün und blau, was mit einer Zersetzung von Morphin verbunden ist. Um der letzteren zuvorzukommen, schüttelt man den Amylalkohol mit heissem Wasser, welches etwas Salzsäure enthält, lässt klären, trennt die wässrige Flüssigkeit und schüttelt den Amylalkohol noch wiederholt mit neuen Portionen Wasser, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirt. Die vereinigten wässrigen Auszüge kann man auf dem Wasserbade einengen und, falls sie sich dabei färben, wieder wie vorher mit Amylalkohol reinigen, dann vorsichtig ammoniakalisch machen und schliesslich mit heissem Amylalkohol ausschütteln. Letzterer lässt sich nun in verschiedenen Porzellanschälchen, ohne dass Verfärbung eintritt, anfangs auf dem Wasserbade, später bei gewöhnlicher Temperatur verjagen. Der Rückstand muss farblos sein, so dass die Identitätsreactionen sich ohne Weiteres damit anstellen lassen.

Die detaillirt angegebenen Vorsichtsmaassregeln sind sorgfältig inne zu halten. Auch E. Scheibe*) hat einen ähnlichen Weg zur Reingewinnung des Morphins aus Leichentheilen angegeben, ich begnüge mich jedoch, hier auf das Original aufmerksam zu machen.

Im käuflichen Amylalkohol hat Ludwig Haitinger**) bis zu 0,1 % Pyridin und andere Basen gefunden. Diese Mengen sind gross genug, um bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen das Urtheil der Experten zu trüben;***) der für solche Untersuchungen verwendete Amylalkohol sollte daher stets durch Ausschütteln mit Säure gereinigt sein. Ich bemerke hierzu, dass ein solches Ausschütteln mit Säure allein nicht genügt, der für gerichtliche Untersuchungen, und besonders zur Extraction des Morphiums verwendete Amylalkohol vielmehr stets noch durch erneute Destillation kurz vor dem Gebrauch gereinigt werden muss. Geschieht dies nicht, so findet man häufig eine Jodsäure. stark reducirende Substanz in den auf Morphium zu prüfenden Rückständen, deren Anwesenheit wenigstens den Werth der Jodsäure-Reaction des Morphiums illusorisch macht. W. L.

---

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland **22,** 49.

) Monatshefte für Chemie **3, 688.

***) Ueber eine weitere, namentlich bei Anstellung physiologischer Versuche zu berücksichtigende Fehlerquelle vergl. G. Bergeron und L'Hote (Comptes rendus **91,** 390). Die Autoren machen hauptsächlich auf die toxische Wirkung des Amylalkohols aufmerksam, welche sich störend geltend macht, wenn noch Spuren desselben in den physiologisch zu prüfenden Verdunstungsrückständen zurück geblieben sind.

Lupinotoxin nennt C. Arnold*) das die Lupinose der erzeugende giftige Princip; er hat dasselbe auf folgende Weise Die fein gemahlenen schädlichen Lupinen werden mit 2 % wass Soda enthaltendem Wasser von 50 — 60 ° C. übergossen und 36—48 stündigem Maceriren abgepresst. Die erhaltene alkalisc sung des Giftes wird mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, gelindes Erwärmen von der Kohlensäure befreit und nach dem E abwechselnd so lange mit Wasser und Essigsäure versetzt, bis auf Zusatz abfiltrirte Proben nicht mehr gefällt werden. Hierauf wi abgeschiedene Legumin abfiltrirt, das essigsaure Filtrat mit Blei lösung bis zur Fällung versetzt und nach 24 stündigem Stehen de standene Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wird hierauf nochma genügend Bleiacetat, sodann mit Ammon im Ueberschuss (d. h. viel, dass ein klares Filtrat erlangt werden kann) versetzt, de standene Niederschlag gut ausgewaschen, in Wasser suspendirt ui Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüs wird bei 50—60 ° C. zur Syrupconsistenz verdampft und durcl setzen mit der 10—15 fachen Menge 98 procentigem Alkohol g Der nach 24 Stunden abfiltrirte Niederschlag stellt das reine Lupin dar; er bringt schon in kleinen Dosen bei Thieren akute Gel und die sonstigen Symptome der Lupinose hervor.

Ueber Fäulnissalkaloide sind Arbeiten von Adolfo Casa Schlagdenhauffen,***) Arm. Gautier,†) L. Briege E. und H. Salkowski†††) erschienen, welche jedoch, ebenso w einschlägige Abhandlung von E. Baumann§) zur Kenntniss de matischen Substanzen des Thierkörpers, da sie Analytisches nicht br hier nur erwähnt werden können.

*) Repert. der analyt. Chemie 3, 180.

) Annali die Chimica 1882; durch Archiv d. Pharm. **221, 69.

***) Journal de Pharm. et de Chimie [5. série] **6,** 120; Archiv d. I **221,** 147.

†) Comptes rendus **94,** 1119.

††) Zeitschr. f. physiolog. Chemie **7,** 274; Ber. d. deutsch. chem. Ges zu Berlin **16,** 1186, 1405.

†††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16,** 1191, 1798.

§) Zeitschr. für physiolog. Chemie **7,** 282.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Die Atomgewichte der Elemente haben Lothar Meyer und Karl Seubert aus den Originalzahlen neu berechnet und die Resultate dieser Arbeit in Form eines selbstständigen Buches veröffentlicht. *) Der Zweck dieser Neuberechnung ist fast genau derselbe, wie derjenige der vor kurzem erschienenen Arbeit von Fr. W. Clarke**) und auch die Resultate sind nahezu dieselben; hier und da finden sich kleine Abweichungen, die ihren Grund in den verschiedenen Rechnungsmethoden haben. Ich kann, weil diese Unterschiede ganz unwesentliche sind, auf eine Wiedergabe der Tabelle verzichten, welche die von Meyer und Seubert gefundenen Zahlen enthält, und will nur erwähnen, dass diese Autoren alle Zahlen sowohl auf Sauerstoff = 1 als auch auf Wasserstoff = 1 ausgerechnet haben. Diese doppelte Ausdrucksweise ist gewählt, weil die directen Versuchsergebnisse immer, oder fast immer, eine sichere Grundlage für das Verhältniss zu Sauerstoff geben, während die für viele Zwecke bequemeren und allgemein gebräuchlichen, auf Wasserstoff bezogenen Zahlen erst hieraus umgerechnet werden müssen. Als Basis dieser Umrechnung benutzen Meyer und Seubert das Verhältniss $H : \Theta = 1 : 15,96$, bezeichnen dasselbe aber noch nicht als absolut feststehend. Ueberhaupt machen sie einen Unterschied zwischen den in die Tabelle aufgenommenen, nach unseren heutigen Kenntnissen wahrscheinlichsten Werthen und bezeichnen den Grad der Zuverlässigkeit durch mehr oder weniger grossen Druck.

Die Werthe für Na, K, Ag, C, N, O, S, Cl, Br und J halten die Verfasser für höchstens um 0,05 der Gewichtseinheit ($H = 1$) falsch.

Bis auf 0,1 verbürgt erscheinen ihnen die Werthe für Li, Rb, Ca, B, Pb, P, V, Fl und Fe.

Bis auf wenigstens 0,5 richtig sind die Werthe für Cs, Cu, Be, Sr, Ba, Cd, Hg, Al, Sc, Ga, Jn, As, Se, Mo, W, Jr und Pt.

---

*) Der vollständige Titel lautet: Die Atomgewichte der Elemente aus den Originalzahlen neu berechnet von Dr. Lothar Meyer und Dr. Karl Seubert. Leipzig, Breitkopf und Härtel 1883.

) Vergl. diese Zeitschrift **22, 302.

Um eine halbe oder ganze Einheit falsch könnten eventuell Au, Mg, Zr, Si, Te, Cr, Mn, Co, Ni, Ru, Rh und Pd.

Schliesslich können die Werthe für folgende Elemente um m Einheiten (zum Theil bis nahezu 20) falsch sein: Ce, La, Di, Y E, Tl, Ti, Zr, Th, Sn, Sb, Nb, Ta, Bi, U, Os.

Die Verfasser haben diese Dinge in der Absicht besonders h gehoben um einerseits, wo die sicher genau ermittelten Zahlen vorl deren Gebrauch, statt abgerundeter, einzubürgern und um bei den unsicheren Atomgewichten auf die Nothwendigkeit neuer Bestimm aufmerksam zu machen. Im übrigen verweise ich auf das Ori dessen Werth ja vor allem in den nicht wiederzugebenden Einzel liegt.

Ueber die mögliche Veränderlichkeit der Atomgewichte von Schützenberger*) und von A. Butlerow**) Veröffentli gen vor. Schützenberger hat zuerst bei der Analyse von k sischem Petroleum gefunden, dass unter Umständen die gewogenen gen von Wasser und Kohlensäure solchen Quantitäten von Kohle und Wasserstoff entsprachen, dass deren Summe grösser war al Menge der angewandten Substanz, während unter anderen Umst solche Mengen gefunden wurden, die mit der angewandten Qua Petroleum übereinstimmten.

Zur Erklärung dieser und einiger ähnlicher Thatsachen, hat lerow***) verschiedene Möglichkeiten aufgestellt, von denen diej noch am wahrscheinlichsten sein dürfte, dass der Grund der Verschi heiten darin liege, dass die Grösse der Atomgewichte eine von den Un den abhängige und nicht, wie man bis jetzt ganz allgemein annahm, constante sei. Dabei ist nun aber nicht anzunehmen, dass die Schwa gen sehr grosse seien, sondern dass sie sich nur innerhalb enger Gr bewegen. Das Gesetz, dass sich die Elemente zu denselben Verbi gen immer in denselben Verhältnissen vereinigen, würde demnach ein angenähertes sein. Wenn z. B. Kohlenstoff sich unter Umstä im Verhältniss 11,8 : 16 und unter anderen Umständen im Verhä 12 : 16 mit Sauerstoff verbinden würde und dabei beidemal Kohlen gebildet würde, so wären natürlich die Schützenberger'scher obachtungen erklärt.

*) Bulletin de la société chimique de Paris **39**, 258.

) Bulletin de la société chimique de Paris **39, 263.

***) da ihm Analysenfehler ausgeschlossen schienen.

Die theoretische Möglichkeit, dass die Grösse der Atomgewichte in engen Grenzen schwanken könne, ist ja immerhin vorhanden und auch Stas*) hat, ehe er seine bekannten Atomgewichtsbestimmungen ausführte, erst untersucht, ob die Grössen, welche er so sorgfältig zu ermitteln versuchte, ganz constant sind. Er kam dabei zu dem Resultate, dass sie unveränderlich sind. Butlerow bezweifelt diese Resultate nicht, bemerkt aber, dass wenn Stas bei den von ihm untersuchten Körpern und unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen auch keine Veränderlichkeit gefunden habe, dieselbe doch vielleicht unter anderen Bedingungen oder bei anderen Körpern zu Tage treten könne.

Neuerdings haben nun sowohl Butlerow**) als auch Schützenberger**) versucht die Frage auf experimentellem Wege zu entscheiden und letzterer hat bereits über einige Beispiele vorläufige Mittheilungen gemacht, die er als Beweis für den wechselnden Werth der Atomgewichte ansieht.

Es wird die ausführliche Mittheilung der Versuche und ihre Bestätigung durch andere Chemiker abgewartet werden müssen, ehe sich entscheiden lässt, ob die beobachteten Thatsachen sich nicht vielleicht auf eine andere Art erklären lassen, als durch diese Annahme, welche die Grundlagen unserer ganzen chemischen Anschauungen vollständig umgestalten müsste. ***)

*) Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse von J. Stas. Deutsch von L. Aronstein. Leipzig 1867 p. 3.

**) l. c.

***) Nach den jetzt vorliegenden Mittheilungen scheinen Einwände noch keineswegs ganz ausgeschlossen, namentlich im Hinblick auf den Umstand, dass die von Schützenberger unter gewissen Umständen erhaltene, sauerstoffreichere Kohlensäure, sowie das sauerstoffreichere Wasser deutlich oxydirende Eigenschaften zeigten.

Berichtigungen.

Im Jahrgang 22 dieser Zeitschrift p. 240 Zeile 22 v. o. lies „Gawalovski“ statt „Gawalowski“ und p. 546 Zeile 7 v. o. lies „Thiesen“ statt „Thiessen“.

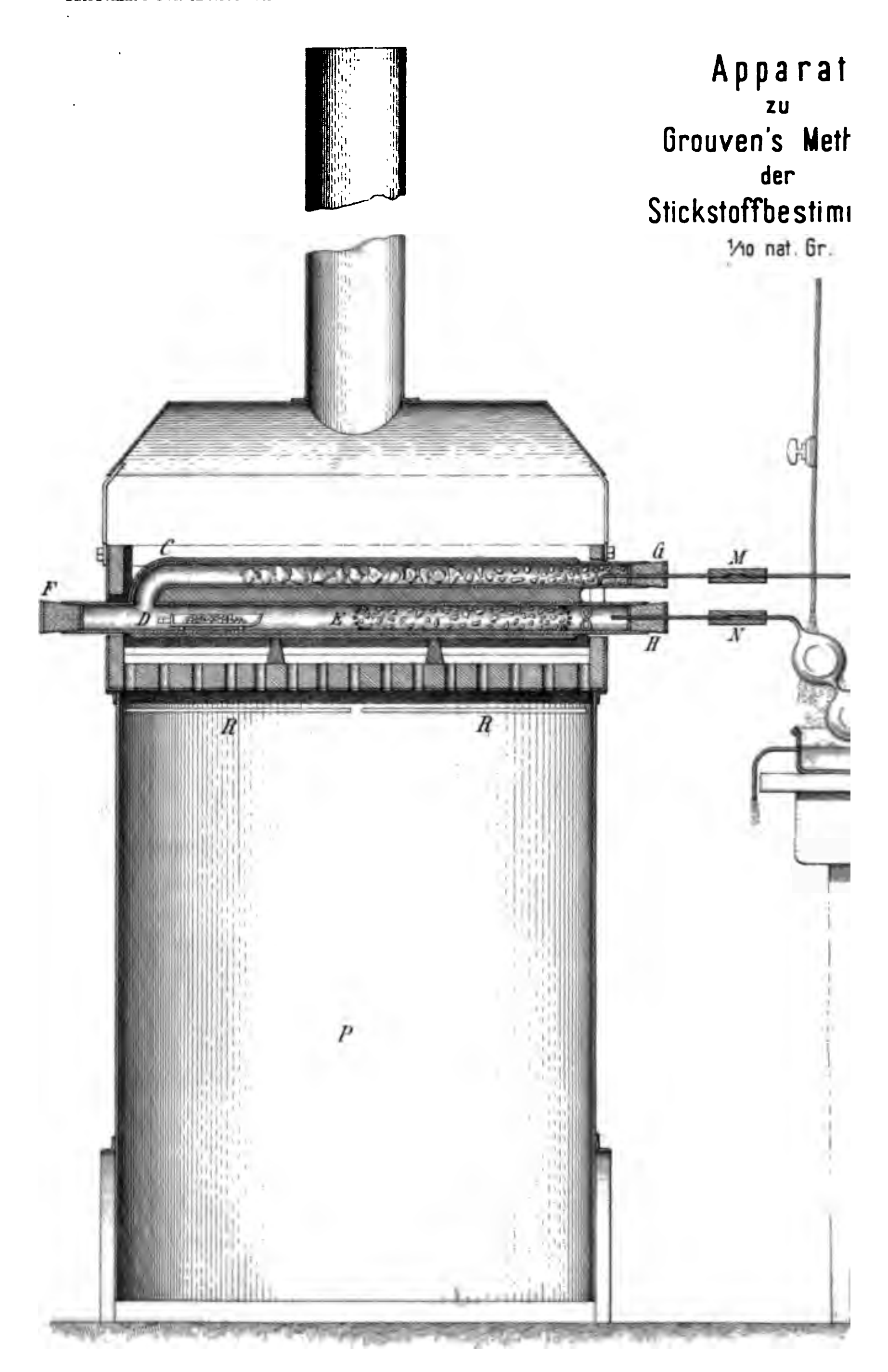
Sachregister.

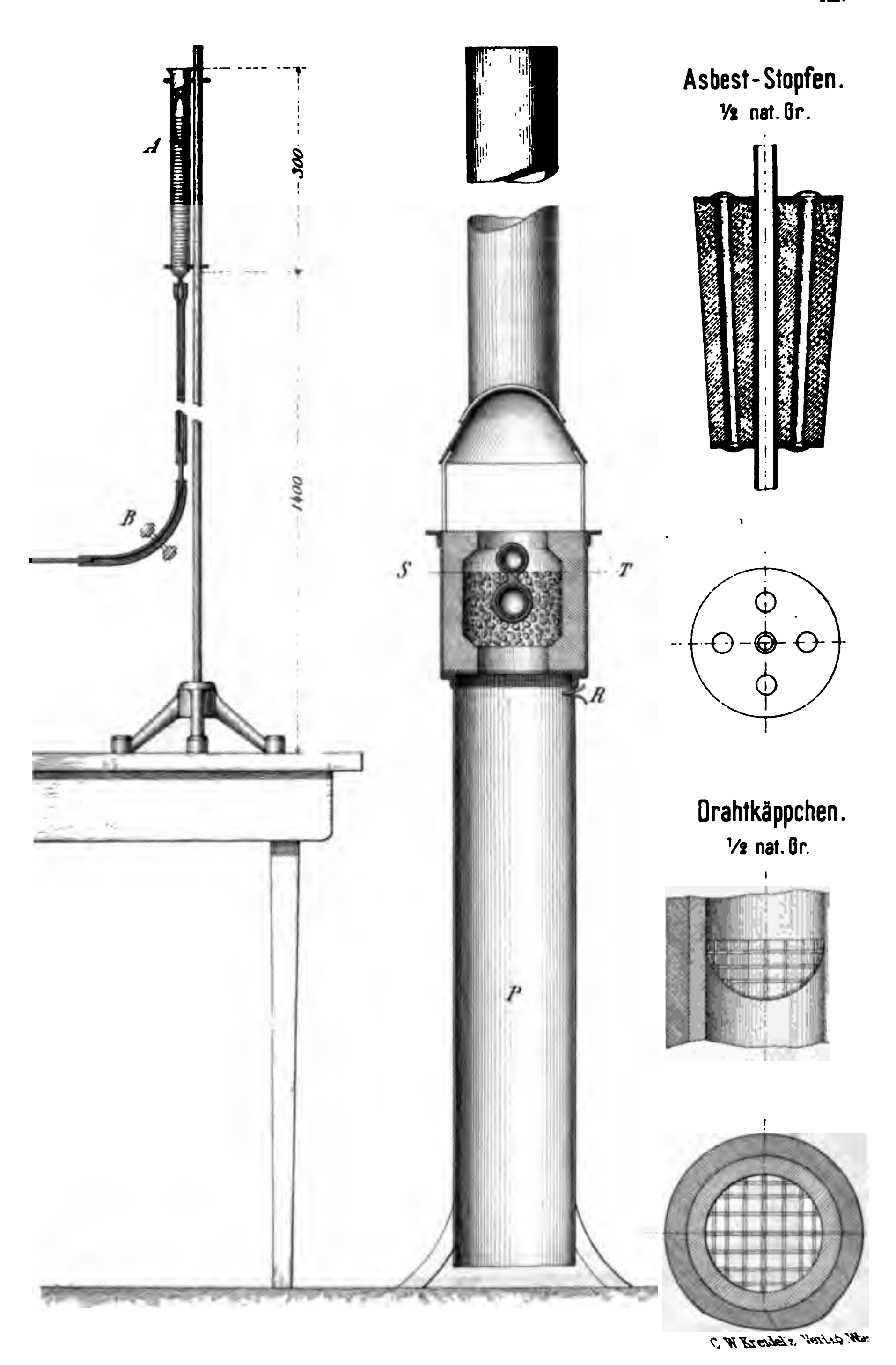
(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen).

Autorenregister.

Buchdruckerei von Carl Ritter in Wiesbaden.




Apparat
zu
Grouven's Meth
der
Stickstoffbestimm
1/10 nat. Gr.
C
G
M
F
D
E
H
N
R
R
P



C. W. Kreidel's Verlag















